



UNIVERSITAS INDONESIA

FENOMENA PENYISIHAN CAMPURAN
INSEKTISIDA (KARBOFURAN-ENDOSULFAN)
DENGAN TEKNIK OZONASI

RINGKASAN DISERTASI

Untuk memperoleh gelar Doktor Bidang Teknik Kimia
Yang dipertahankan di hadapan Sidang Terbuka Senat Akademik Universitas
Indonesia di bawah pimpinan Rektor

Universita Indonesia

Prof.Dr.der Soz Gumilar Rusliwa Somantri

Pada hari Jumat, 18 Juli 2008 pukul 13.00

ENJARLIS



PROGRAM PASCA SARJANA
BIDANG TEKNIK KIMIA FAKULTAS TEKNIK UNIVERSITAS
INDONESIA 2008

Promotor:

Prof. Dr. Ir. Roekmijati Widaningroem Soemantojo, Msi,

Guru Besar Tetap Fakultas Teknik

Universitas Indonesia

Ko-Promotor I:

Dr. Ir. Setijo Bismo DEA

Lektor Kepala Tetap Fakultas Teknik

Universitas Indonesia

Ko-Promotor II:

Dr. Ir. Slamet. MT

Lektor Kepala Tetap Fakultas Teknik

Universitas Indonesia

PERPUSTAKAAN FAKULTAS TEKNIK UNIV. INDONESIA	
No. INBUK	24/perp-FTUI/08
No. ... :	D. 024 - 2008 Enj f

Panitia Penguji:

1. **Prof. Dr. Ir. Roekmijati Widaningroem Soemantojo, Msi.**
Guru Besar Tetap Fakultas Teknik (Ketua Penguji)
Universitas Indonesia
2. **Dr. Ir. Setijo Bismo DEA (Anggota)**
Lektor Kepala Tetap Fakultas Teknik
Universitas Indonesia
3. **Dr. Ir. Slamet. MT (Anggota)**
Lektor Kepala Tetap Fakultas Teknik
Universitas Indonesia
4. **Prof. Dr. Ir. Widodo Wahyu Purwanto. DEA (Anggota)**
Guru Besar Tetap Fakultas Teknik
Universitas Indonesia
5. **Dr. Ir. Moh Hasroel Thayib. Msi. APU (Anggota)**
Pengajar FMIPA-UI, PSI Lingkungan
Pasca Sarjana Universitas Indonesia
6. **Ir. Dewi Tristantini. MT., PhD (Anggota)**
Lektor Tetap Fakultas Teknik
Universitas Indonesia
7. **Dr. Ir. Yuswan Muharam. MT (Anggota)**
Lektor Tetap Fakultas Teknik
Universitas Indonesia
8. **Dr. Ir. Hery Hermansyah. M Eng (Anggota)**
Lektor Tetap Fakultas Teknik
Universitas Indonesia
9. **Dr. Ir. Syahrul Aiman (Anggota)**
Kepala Pusat Inovasi
Lembaga Ilmu Pengetahuan Indonesia

DAFTAR ISI

ABSTRAK	2
LATAR BELAKANG	4
RUMUSAN MASALAH	5
TUJUAN PENELITIAN	5
HIPOTESIS	5
BATASAN MASALAH	6
METODE PENELITIAN	8
HASIL DAN PEMBAHASAN	8
1. HIDROLISIS	8
a. Pengaruh pH	8
b. Pengaruh konsentrasi dan penentuan konsentrasi awal pestisida untuk ozonasi	9
c. Pengaruh interaksi campuran insektisida	10
2. OZONASI KARBOFURAN DAN ENDOSULFAN	12
a. Uji adsorpsi	13
b. Pemilihan ukuran partikel karbon aktif dan kecepatan pengaduk	13
c. Pengaruh pH pada ozonasi endosulfan dengan dan tanpa karbon aktif	14
d. Pengaruh suhu pada ozonasi tanpa karbon aktif	15
e. Pengaruh suhu pada ozonasi dengan karbon aktif	17
f. Pengaruh interaksi pestisida dalam campuran terhadap degradasi karbofuran dan endosulfan	18
3. IDENTIFIKASI PRODUK ANTARA OZONASI CAMPURAN KARBOFURAN-ENDOSULFAN	25
a. Peran karbon aktif pada degradasi karbofuran dan endosulfan	25
b. Peran karbon aktif terhadap produk antara ozonasi campuran karbofuran & endosulfan.	27
4. PEMBAHASAN UMUM DAN APLIKASI DI LINGKUNGAN	30
KESIMPULAN	31
DAFTAR PUSTAKA	33
UCAPAN TERIMA KASIH	35
RIWAYAT HIDUP	37
DAFTAR PUBLIKASI	37

Enjarlis

Promotor

NPM 840400033

Prof. Dr. Ir. Roekmijati W. Soemantojo, M.Si

Program Studi Teknik Kimia

Ko-Promotor 1

Dr. Ir. Setijo Bismo, DEA

Ko-Promotor 2

Dr. Ir. Slamet, MT

FENOMENA PENYISIHAN CAMPURAN INSEKTISIDA
(KARBOFURAN – ENDOSULFAN)
DENGAN TEKNIK OZONASI

ABSTRAK

Pencemaran lingkungan perairan oleh pestisida cukup mengkhawatirkan dan pestisida tersebut di lingkungan bercampur dengan pestisida lain. Pengolahan air yang tercemar pestisida harus dilakukan supaya tidak mencemari sumber air minum. Karbofuran dan endosulfan dipilih sebagai model kontaminan untuk di-sihkan melalui ozonasi, karena insektisida tersebut masih digunakan, kandungannya meningkat di lingkungan jika insektisida *carbosulfan*, *benfuracarb*, dan *furathiocarb* juga digunakan. Reaksi ozonasi selanjutnya menggunakan O_3 dan $^{\cdot}OH$, keduanya oksidator kuat. C_{12} selektivitasnya tinggi dan $^{\cdot}OH$ kurang selektif. Ozonasi dengan karbon aktif diharapkan dapat mendegradasi campuran endosulfan-karbofuran secara sempurna. Tujuan penelitian yaitu mendegradasi karbofuran dan endosulfan, khususnya: (1) mengetahui pengaruh reaksi hidrolisis terhadap laju degradasi karbofuran dan endosulfan pada ozonasi dengan dan tanpa karbon aktif (2) memahami fenomena degradasi karbofuran dan endosulfan tunggal dan campuran pada ozonasi dengan dan tanpa karbon aktif, terutama: (a) menemukan pengaruh degradasi campuran karbofuran-endosulfan terhadap laju degradasi karbofuran dan endosulfan dan (b) menemukan peran karbon aktif pada degradasi karbofuran dan endosulfan. Percobaan dilakukan 4 tahap. Tahap I hidrolisis pada pH (5, 7, dan 9) karbofuran-endosulfan tunggal dan campuran, tahap ke-II ozonasi karbofuran dan endosulfan tunggal pada pH (5, 7, dan 9) dengan dan tanpa karbon aktif, tahap III pengaruh suhu (20, 25 dan 30°C) pada ozonasi dengan dan tanpa karbon aktif, dan tahap IV identifikasi produk antara ozonasi campuran karbofuran dan endosulfan dengan dan tanpa karbon aktif pada pH 7 dan suhu 30°C dengan GC/MS. Kesimpulan pengaruh hidrolisis cukup signifikan pada penyisihan karbofuran dan endosulfan, terutama pada konsentrasi dan pH relatif besar. Fenomena degradasi karbofuran dan endosulfan yang terjadi yaitu peran oksidasi oleh ozon jauh lebih besar dibandingkan terhadap hidrolisis. Ozonasi campuran karbofuran-endosulfan dapat meningkatkan laju degradasi insektisida dibandingkan ozonasi secara tunggal, hal ini disebabkan adanya peran hidrolisis campuran karbofuran-endosulfan. Penambahan karbon aktif pada ozonasi campuran karbofuran-endosulfan secara kinetika pengaruh tidak signifikan terhadap laju degradasi reaktan awal dibandingkan peningkatan suhu. Namun demikian, karbon aktif berperan pada degradasi lanjut produk antara menjadi produk antara yang lebih sederhana, bersifat polar dan mudah terdegradasi secara alamiah. Dengan demikian, penambahan karbon aktif pada ozonasi dapat digunakan sebagai proses untuk detoksifikasi karbofuran dan endosulfan.

Kata kunci: degradasi, karbofuran, endosulfan, ozonasi, karbon aktif, campuran insektisida.

Enjarlis

NPM 84000041

Program Studi Teknik Kimia

Promotor

Prof. Dr. Ir. Roekmijati W. Soemantojo, M.Si

Ko-Promotor 1

Dr. Ir. Setijo Bismo, DEA

Ko-Promotor 2

Dr. Ir. Slamet, MT

THE PHENOMENON REMOVAL OF INSECTICIDE MIXTURE
(CARBOFURAN-ENDOSULFAN) USING OZONATION TECHNIC

ABSTRACT

The environmental pollution by pesticide is relatively worrying as it is mixed with other pesticides. The treatment of water by pesticide must be done to avoid drinking water pollution. Carbofuran & endosulfan are chosen as contaminants model to be removed by ozonation since those insecticides still used, and their content in environment will increase if carbofuran, benfuracarb, and furathiocarb also used. Ozonation reaction always performed using O_3 and $\cdot OH$, as they are strong oxidator, high selectivity and $\cdot OH$ has low selectivity. Ozonation with activated carbon hope fully can degrade the carbofuran-endosulfan mixtures. The aim of this research is to degrade carbofuran-endosulfan by ozonation, especially (1) to the effect of hydrolysis reaction between carbofuran and endosulfan with and without activated carbon, (2) to understand the phenomenon of degradation carbofuran and endosulfan in ozonation with and without activated carbon especially: (a) effect degradation of carbofuran-endosulfan mixtures to the rate of degradation carbofuran and endosulfan respectively, (b) the role of activated carbon in degradation of carbofuran and endosulfan. The experiment was performed in four stages. Firstly, hydrolysis of carbofuran, endosulfan and carbofuran-endosulfan mixtures at different pH condition (5, 7, and 9). Secondly, ozonation of carbofuran, endosulfan and carbofuran-endosulfan mixtures at different pH condition with and without activated carbon. Thirdly ozonation with and without, at different temperature (20, 25, and 30°C) with and without activated carbon and the last stage was product identification in the ozonation of carbofuran-endosulfan mixtures with and without activated carbon at pH 7, temperature 30°C using GC/MS. In conclusion, the effect of hydrolysis is significantly enough at the removal of carbofuran and endosulfan especially at high concentration and high pH condition. The phenomenon of degradation carbofuran-endosulfan occurred is caused by the role of the oxidation by ozon compared to the hydrolysis. Ozonation of carbofuran-endosulfan mixtures can increase the rate of degradation of insecticide compared to single insecticide ozonation. This is because the effect increasing hydrolysis rate of carbofuran-endosulfan mixture. In the kinetic point the addition of activated carbon in ozonation is not significantly effect to the rate of degradation in initial reactant compared to the increasing temperature. However, The activated carbon plays a role in the degradation of complex intermediate to simple intermediate, it is easy a polar chemical and it to degrade of naturally. The addition of activated carbon in ozonation can be used as a carbofuran and endosulfan detoxification process in water.

Keywords: degradation, carbofuran, endosulfan, ozonation, activated carbon, mixture insecticide.

LATAR BELAKANG

Pencemaran lingkungan perairan oleh residu pestisida terutama golongan organo-klorida sudah cukup lama terjadi dan sudah melebihi baku mutu, terutama di daerah sentra pertanian. Baku mutu pestisida dalam sumber air minum tidak boleh melebihi 0,01 ppm. Oleh karena itu, pencemaran sumber air minum oleh pestisida harus ditanggulangi dan atau dicegah supaya tidak menimbulkan dampak yang serius. Insektisida karbofuran (karbamat) dan endosulfan (organoklorida) oleh petani padi Indonesia masih digunakan bergantian dalam rentang waktu yang singkat pada lahan yang sama. Kedua jenis insektisida ini di lingkungan semakin meningkat, manakala petani juga menggunakan insektisida *carbosulfan*, *benfuracarb*, dan *furathiocar*, karena insektisida ini menghasilkan karbofuran sebagai metabolitnya. Sementara itu, karbofuran dan endosulfan di lahan yang sama dapat membentuk organo-klorida yang lebih toksik. Berdasarkan hal tersebut, digunakan campuran karbofuran-endosulfan sebagai model kontaminan untuk disisihkan dengan menggunakan ozonasi.

Ozonasi karbofuran dan endosulfan secara tunggal telah dilakukan Benitez *et al.*, (2001) dan Yazgan dan Kinaci, (2004), dengan persentase penyisihan sekitar 95% dan belum mengidentifikasi ozonasi produk. Padahal, kenyataan di lingkungan atau di perairan insektisida tersebut bercampur dengan insektisida lain, terhidrolisis, dan mungkin menghasilkan produk antara yang lebih berbahaya dari senyawa awalnya. Kim *et al.*, (2002) menyatakan bahwa ozonasi senyawa organik secara konvensional (dengan ozon saja), kebanyakan tidak mengoksidasi senyawa tersebut secara sempurna dan kadang menghasilkan produk antara yang bersifat racun.

Ozonasi senyawa organik dapat terjadi secara langsung oleh ozon dan tidak langsung oleh $\cdot\text{OH}$ yang dihasilkan dari reaksi dekomposisi ozon dalam larutan (Langlai *et al.*, 1991; Gunten 2003). Radikal bebas hidroksida ($\cdot\text{OH}$) sangat reaktif, bereaksi secara tidak selektif dengan kontaminan dan mempunyai potensial oksidasi lebih besar dari ozon. $\cdot\text{OH}$ selama ozonasi dapat ditingkatkan yaitu dengan cara mengkombinasikan penggunaan ozon dengan karbon aktif (Polo *et al.*, 2005; Beltran *et al.*, 2002; 2001; Ma Jun dan Minghao, 2001 dan Logemann dan Annee 1997; Jans dan Hoigne, 1998), tetapi peran karbon aktif dalam proses degradasi senyawa organik dengan ozonasi masih dipertanyakan apakah sebagai katalis atau inisiator dalam dekomposisi ozon atau sebagai adsorben atau sebagai katalis dalam penyisihan senyawa organik. Berdasarkan hal tersebut diharapkan ozonasi campuran karbofuran-endosulfan dengan karbon aktif dapat meningkatkan efektifitas ozon dalam mendegradasi karbofuran dan endosulfan.

Kelarutan ozona dalam air sangat dipengaruhi oleh pH dan suhu, semakin kecil pH dan suhu kelarutan ozon semakin besar. Sementara itu, Indonesia mempunyai iklim tropis dengan suhu perairan berkisar antara 20-30°C dan pH mendekati netral serta sumber karbon yang cukup banyak. Berdasarkan hal tersebut, ozonasi karbofuran-endosulfan dapat dilakukan pada kondisi suhu dan pH serta memanfaatkan karbon aktif dari Indonesia untuk degradasi karbofuran dan endosulfan.

RUMUSAN MASALAH

Pencemaran pestisida di lingkungan perairan sudah sangat mengkhawatirkan terutama pestisida golongan organo-klorida dan karbamat yang masih ditemukan dan digunakan oleh petani. Kedua pestisida ini sukar didegradasi secara alamiah karena mempunyai struktur dan kandungan kimia yang kompleks. Misalnya, proses hidrolisis atau oksidasi berlangsung lama dan menghasilkan metabolit yang bersifat lebih toksik. Untuk mempercepat peruraian diperlukan pengolahan secara oksidasi dengan ozon. Namun, beberapa hal yang berhubungan dengan fenomena reaksi degradasi, yang terkait dengan hidrolisis atau ozonasi baik secara tunggal maupun campuran perlu dipelajari lebih mendalam. Sementara itu, kenyataan di lingkungan perairan residu pestisida golongan organo-klorida dan karbamat bercampur dengan pestisida berbagai golongan. Jika demikian bagaimana dampaknya pada degradasi masing-masing insektisida? Kombinasi proses ozonasi dengan karbon aktif yang berkaitan degradasi campuran pestisida golongan organo-klorida (endosulfan) dan karbamat (karbofuran) perlu dilakukan untuk meningkatkan efektifitas ozon dalam degradasi karbofuran dan endosulfan.

TUJUAN PENELITIAN

Tujuan umum penelitian ini adalah mendegradasi karbofuran dan endosulfan dalam air, khususnya; (1) mengkaji pengaruh reaksi hidrolisis terhadap laju degradasi insektisida pada ozonasi karbofuran dan endosulfan dengan dan tanpa karbon aktif (2) memahami fenomena degradasi karbofuran dan endosulfan baik tunggal maupun dalam campuran pada ozonasi dengan dan tanpa karbon aktif, terutama; (a) mengkaji pengaruh degradasi campuran karbofuran-endosulfan terhadap laju degradasi karbofuran dan endosulfan dan (b) mengkaji peranan karbon aktif dalam degradasi karbofuran dan endosulfan.

!HIPOTESIS

1. Hidrolisis karbofuran dan endosulfan baik tunggal maupun dalam campuran dapat mempengaruhi laju degradasi masing-masing insektisida.

2. Interaksi antara karbofuran-endosulfan dalam campuran dapat meningkatkan laju degradasi masing-masing karbofuran dan endosulfan melalui ozonasi, dengan dan tanpa karbon aktif.
3. Karbon aktif dapat meningkatkan efektivitas proses ozonasi karbofuran dan endosulfan terutama karena sifatnya sebagai adsorben.

BATASAN MASALAH

Pada penelitian ini permasalahan dibatasi pada degradasi insektisida golongan karbamat (karbofuran) dan golongan organoklorida (endosulfan) dalam air. Kondisi proses yang digunakan pH (5,0; 7,0 dan 9,0) dan suhu (20°C, 25°C dan 30°C) mendekati kondisi lingkungan perairan di Indonesia umumnya.

METODE PENELITIAN

Bahan Penelitian:

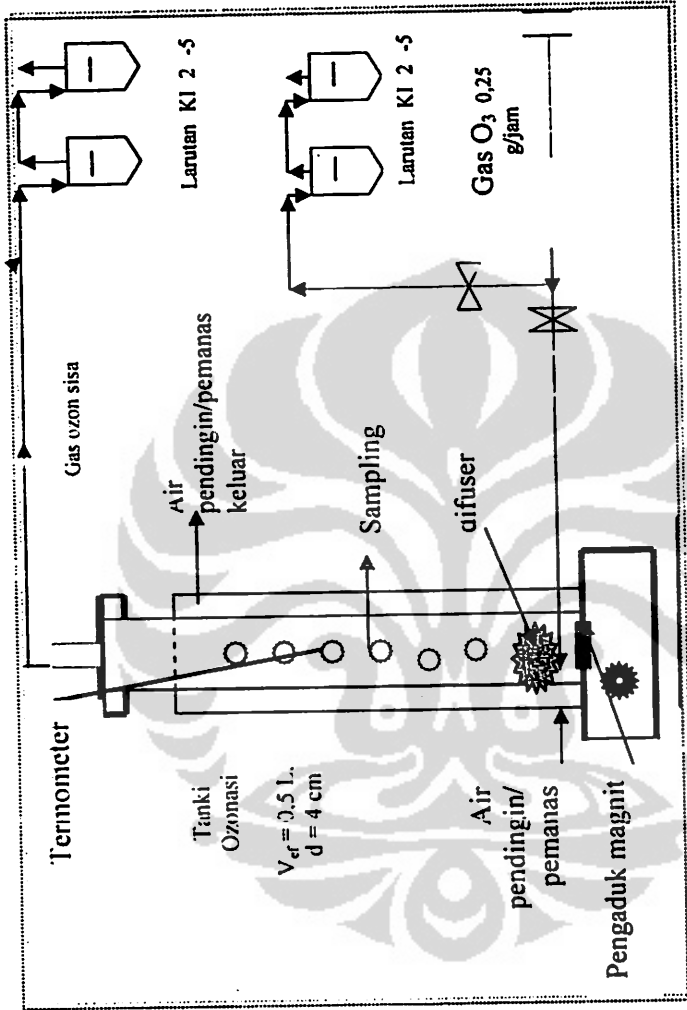
The endosulfan ($C_9Cl_6H_6O_3S$) and carbofuran ($C_{12}H_{15}NO_3$) dari Chem. Service West Chester dengan kemurnian 95 % and 99 %. Air demineral diperoleh dari alat Aquatron Auto Still Yamato Type W-182. Karbon aktif dari balai hutan Bogor, kalium Iodida dan Tio sianat dari Merck.

Peralatan Penelitian

Peralatan yang diperlukan dalam percobaan yaitu seperangkat reaktor ozonasi (reaktor silinder, pengaduk magnet, ozonator dan difuser, air pemanas/pendingin, pH meter). GC-2010 dan GC/MS. 2010 alat untuk analisa konsentrasi pestisida sisa dan identifikasi produk antara stabil. Konsentrasi ozon sisa dilakukan dengan menggunakan metode iodometri. Gambar skema rangkaian alat proses ozonasi:

Tahapan Penelitian:

Percobaan degradasi campuran karbofuran-endosulfan dilakukan melalui 4 tahap. Tahap I adalah percobaan hidrolisis pada pH (5, 7, dan 9), untuk karbofuran dan endosulfan tunggal dan campuran. Tahap ke-II adalah percobaan ozonasi untuk karbofuran dan endosulfan tunggal pada pH (5, 7, dan 9) dengan dan tanpa karbon aktif. Tahap III adalah percobaan pengaruh suhu (20, 25 dan 30°C) dan pH 7 melalui ozonasi karbofuran dan endosulfan tunggal dan campuran baik dengan maupun tanpa karbon aktif. Tahap IV adalah identifikasi produk antara ozonasi campuran karbofuran dan endosulfan dengan dan tanpa karbon aktif pada pH 7 dan suhu 30°C.



Gambar rangkaian alat proses Ozonasi

HASIL DAN PEMBAHASAN

Pada bagian ini dibahas hasil percobaan: (1) hidrolisis (2) ozonasi meliputi ozonasi dengan dan tanpa karbon aktif, (3) identifikasi produk antara (*Intermediate*) ozonasi campuran karbofuran dan endosulfan, dan (4) pembahasan umum dan aplikasi di lingkungan.

1. HIDROLISIS

Beberapa hal yang berhubungan dengan hidrolisis karbofuran dan endosulfan akan dibahas yaitu: (a) Pengaruh pH, (b) pengaruh konsentrasi awal dan (c) pengaruh interaksi karbofuran dengan endosulfan pada laju penyisihan karbofuran dan endosulfan.

a. Pengaruh pH

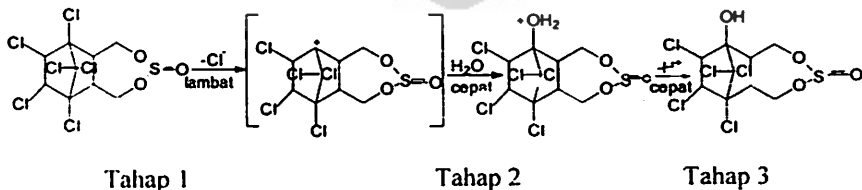
Tabel 4.1. memperlihatkan pada kondisi asam nilai k_h kedua insektisida lebih kecil dibandingkan pada kondisi netral dan basa. Pada pH relatif kecil terjadi protonisasi molekul karbofuran dan endosulfan oleh H_3O^+ akibatnya kedua insektisida menjadi stabil. Karbofuran dan endosulfan masing-masing stabil pada pH 6 dan pH 4 (Extoxnet, 2000a dan 2000b). Reaksi hidrolisis termasuk reaksi substitusi nukleofilik oleh nukleofil OH^- pada elektrofil dan reaksi tersebut terjadi melalui: (1) tahap pematahan halida menjadi sepasang ion (ionisasi) dan karbonium, (2) tahap penggabungan karbonium dengan (substitusi nukleofil), dan (3) tahap lepasnya H^+ (reaksi asam basa) (Fessenden, 1986).

Tabel 4.1. Tetapan laju hidrolisis dan persentase penyisihan karbofuran dan endosulfan pada suhu $29 \pm 1^\circ C$ dan berbagai pH

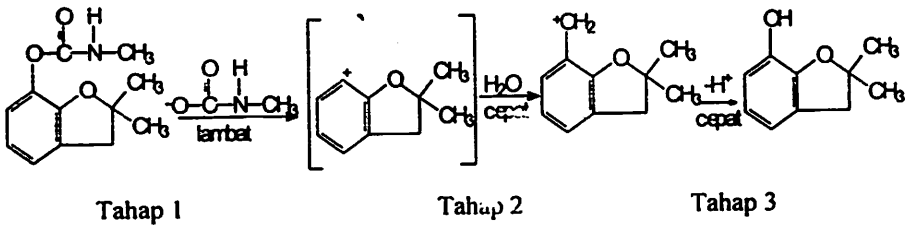
pH	k_h menit ⁻¹		% Penyisihan	
	karbofuran	endosulfan	karbofuran	endosulfan
5.0	$1,6 \times 10^{-3}$	$3,2 \times 10^{-3}$	9	17
7.0	$2,5 \times 10^{-3}$	$4,1 \times 10^{-3}$	14	21
9.0	$6,2 \times 10^{-3}$	$6,3 \times 10^{-3}$	30	33

Mekanisme reaksi hidrolisis karbofuran dan endosulfan dapat dinyatakan dalam persamaan reaksi 4.1 dan 4.2 sebagai berikut:

Endosulfan:



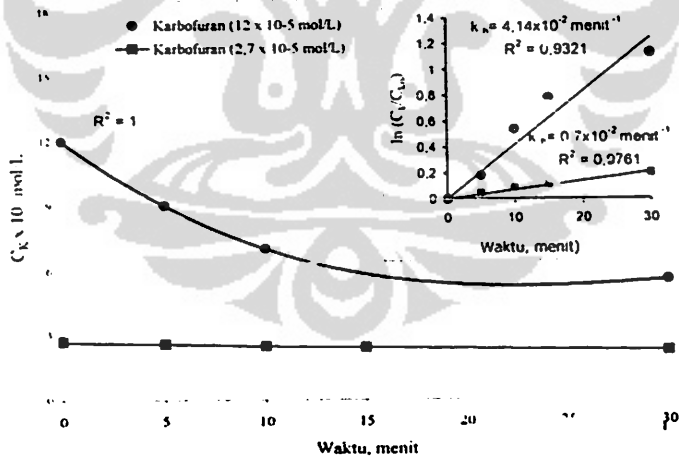
Karbofuran



Pada reaksi substitusi laju reaksi ditentukan pada tahap 1, dan reaksi pada tahap pertama sangat tergantung kepada *gugus kelana* (GK) yang mempunyai senyawa tersebut. GK yang baik meninggalkan grupnya dengan cepat sehingga reaksi berlangsung cepat. Senyawa yang baik sebagai GK diantaranya senyawa yang bersifat elektronegatif dan senyawa asam. Pada pH meningkat jumlah nukleofil meningkat sehingga pergeseran GK berlangsung lebih cepat dan reaksi hidrolisis menjadi lebih cepat.

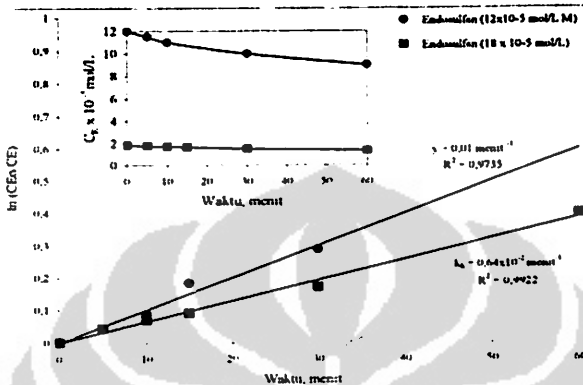
b. Pengaruh konsentrasi dan penentuan konsentrasi awal pestisida untuk ozonasi

Percobaan ini dilakukan bertujuan disamping melihat perbedaan degradasi endosulfan secara hidrolisis pada konsentrasi berbeda, juga untuk melihat laju penyisihan serta sebagai dasar untuk menentukan konsentrasi awal pada percobaan ozonasi.



Gambar 4.6. Perbandingan karbofuran pada C_{K_0} 12.10^{-5} mol/L dan $2.7.10^{-5}$ mol/L. pH 9.0 dan suhu $29 \pm 1^\circ\text{C}$

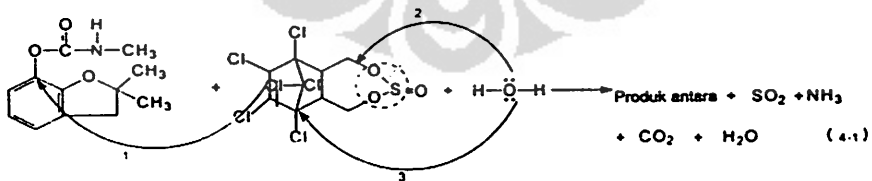
Gambar 4.6 dan 4.7 memperlihatkan bahwa penyisihan karbofuran dan endosulfan pada konsentrasi tinggi lebih cepat dibandingkan hidrolisis endosulfan pada konsentrasi rendah. Hal ini disebabkan pada konsentrasi tinggi jumlah molekul lebih banyak sehingga molekul yang bertumbukan semakin banyak dan reaksi semakin cepat mengikuti reaksi orde satu. Hal yang sama juga terjadi pada karbofuran



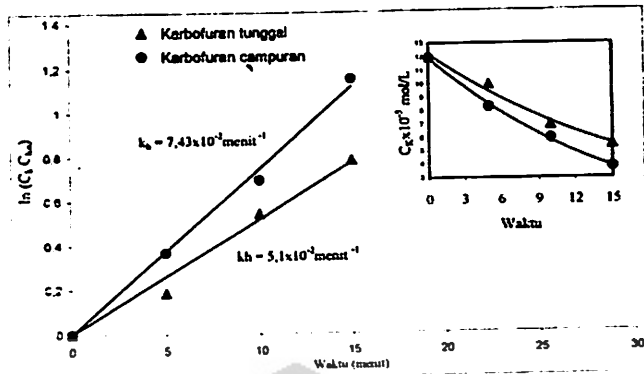
Gambar 4.7. Laju hidrolisis endosulfan pada C_{E0} $12 \cdot 10^{-5}$ dan $1,8 \cdot 10^{-5}$ mol/L, pH 9,0 dan $29 \pm 1^\circ C$

c. Pengaruh interaksi campuran insektisida

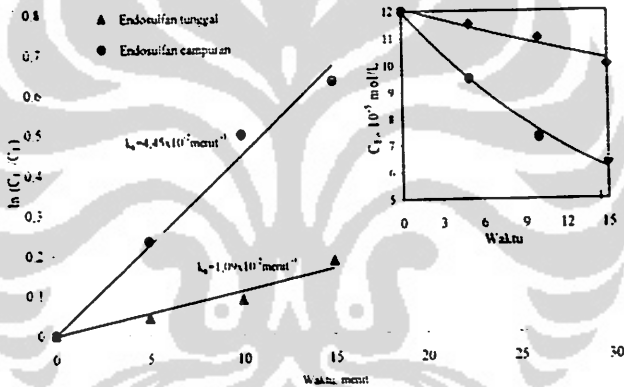
Gambar 4.8. dan 4.9 memperlihatkan, bahwa interaksi karbofuran-endosulfan dalam proses hidrolisis dapat meningkatkan laju penyisihan masing-masing insektisida dibandingkan hidrolisis secara tunggal. Interaksi gugus aktif karbofuran dengan gugus aktif endosulfan menyebabkan, struktur molekul masing-masing insektisida dalam larutan berubah (Gilliom *et al.*, 1999). Perubahan struktur karbofuran dan endosulfan disebabkan karena terjadi reaksi antara gugus khlor pada endosulfan dengan gugus karbamat pada karbofuran seperti reaksi sebagai berikut:



Interaksi gugus khlor dengan karbamat terjadi, karena khlor bersifat sebagai elektronegatif dan sebagai GK yang baik setelah ion Hidroksi (Fesenden dan Solomon, 1985), dengan demikian khlor akan menyerang senyawa yang relatif lebih positif (elektrofil).

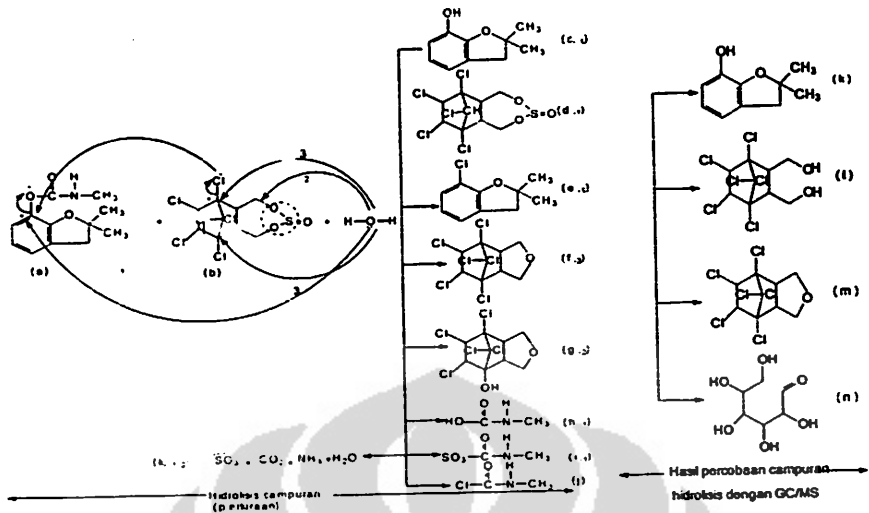


Gambar 4.8 Hubungan $\ln(C_{K_0}/C_K)$ pada waktu hidrolisis karbofuran tunggal dan campuran pada $C_{K_0} 12 \cdot 10^{-5}$ mol/L, pH 9,0 dan $29 \pm 1^\circ\text{C}$.



Gambar 4.9. Hubungan $\ln(C_{E_0}/C_E)$ pada waktu hidrolisis endosulfan tunggal dan campuran pada $C_{E_0} 12 \cdot 10^{-5}$ mol/L, pH 9,0 dan suhu $29 \pm 1^\circ\text{C}$

Secara keseluruhan proses hidrolisis terbukti cukup berpengaruh terhadap laju penyisihan karbofuran dan endosulfan terutama dalam bentuk campuran, pada pH dan konsentrasi relatif besar.



Skema 4.1. Interaksi campuran karbofuran-endosulfan dan hasil analisa menggunakan GC/MS.

2. OZONASI KARBOFURAN DAN ENDOSULFAN

Pada ozonasi karbofuran dan endosulfan beberapa hal yang dibahas sebagai berikut: (a) uji adsorpsi, (b) penentuan daerah kinetika kimia (pemilihan ukuran partikel dan kecepatan pengaduk), (c) pengaruh pH pada ozonasi, (d) pengaruh suhu pada ozonasi tanpa karbon aktif tunggal dan campuran, (e) pengaruh suhu pada ozonasi dengan karbon aktif tunggal dan campuran (f) Pengaruh interaksi pestisida dalam campuran terhadap degradasi karbofuran dan endosulfan

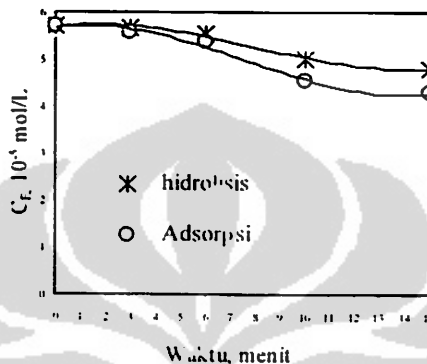
Tetapan laju degradasi karbofuran dan endosulfan secara ozonasi baik dengan maupun tanpa karbon aktif ditentukan dengan menggunakan persamaan ozonasi orde satu seperti sebagai berikut:

$$\ln \left(\frac{C_{K0}}{C_K} \right) = k'_{K'} t \quad \text{dan} \quad \ln \left(\frac{C_{E0}}{C_E} \right) = k'_{E'} t$$

$k'_{K'}$ dan $k'_{E'}$ adalah tetapan laju reaksi ozonasi karbofuran dan endosulfan yang diperoleh sebagai slope dari kurva $\ln(C_{K0}/C_K)$ dan $\ln(C_{E0}/C_E)$ terhadap waktu (t). Sebelum dilakukan ozonasi perlu diketahui pengaruh adsorpsi dan ditentukan: daerah reaksi kimia, sebagai berikut:

a. Uji adsorpsi

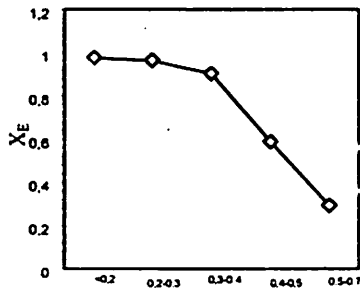
Gambar 4.10 adalah pengaruh adsorpsi dan hidrolisis pada penyisihan endosulfan, dari gambar tersebut dapat dilihat bahwa laju penyisihan endosulfan dengan proses hidrolisis lebih dominan dibandingkan dengan proses adsorpsi. Hal ini terjadi karena endosulfan mengandung gugus kelana relatif banyak (6 atom Cl dan 1 sulfonat), sehingga reaksi substitusi nukleofil oleh ion OH lebih cepat dibandingkan pergerakan gugus Cl pada permukaan karbon aktif.



Gambar 4.10. Pengaruh adsorpsi dan hidrolisis pada laju penyisihan endosulfan pada C_{F_0} 5,6749 $\times 10^{-4}$ mol/L, 1,6667 g/L karbon aktif dan pH 7,0 dan suhu 30°C

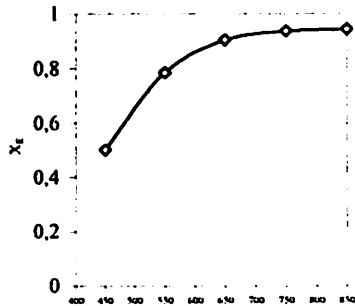
b. Pemilihan ukuran partikel karbon aktif dan kecepatan pengaduk

Gambar 4.1.1. (a) dan (b), memperlihatkan mulai dari ukuran partikel karbon aktif $\leq 0,2-0,3$ mm dan mulai dari rpm ≥ 750 penyisihan endosulfan sudah tidak dipengaruhi oleh difusi internal dan eksternal atau laju penyisihan endosulfan hanya dipengaruhi oleh peristiwa kimia saja. Dengan demikian, percobaan kinetika degradasi kimia insektisida melalui ozonasi dengan karbon aktif selanjutnya, dilakukan dengan menggunakan ukuran partikel karbon aktif $\leq 0,2-0,3$ mm dan rpm pengadukan ≥ 750 rpm karena ukuran tersebut sudah membatasi adanya difusi internal dan eksternal.



ukuran partikel.

(a)



Kecepatan pengadukan, RPM

(b)

Gambar 4.11. Pengaruh ukuran partikel karbon aktif (a) dan kecepatan pengaduk (b) pada penyisihan endosulfan

c. Pengaruh pH pada ozonasi endosulfan dengan dan tanpa karbon aktif

Tabel 4.2 memperlihatkan pada pH 5, 7 dan pH 9 perbedaan nilai k_E tidak signifikan baik pada ozonasi dengan maupun tanpa karbon aktif. Pada pH relatif kecil nilai k_E diperoleh lebih besar dibandingkan nilai k_E pada pH relatif lebih besar. Hal ini membuktikan bahwa endosulfan termasuk kelompok senyawa yang lebih reaktif terhadap ozon dan bereaksi dengan ozon lebih dahulu dibandingkan dengan radikal hidroksida (Gunten, 2003).

Pada pH 5 baik ozonasi dengan maupun tanpa karbon aktif, endosulfan lebih banyak dibandingkan pada pH 7 dan 9, pembentukan radikal hidroksida lebih sedikit dan dapat diabaikan, dan endosulfan lebih reaktif terhadap ozon karena mempunyai gugus fungsi yang disukai ozon, dengan demikian endosulfan lebih banyak bereaksi dengan O_3 eksklusif.

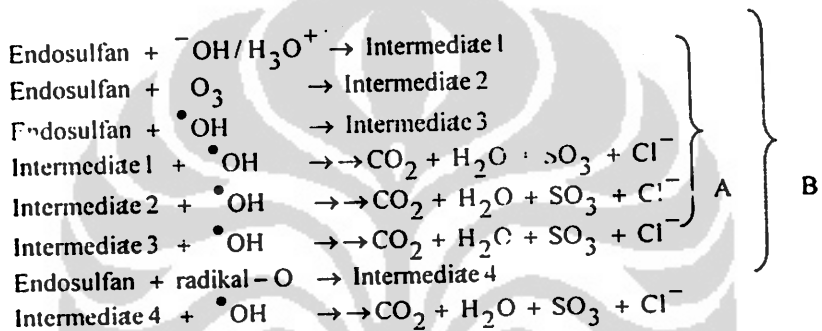
Tabel 4.2. Nilai k endosulfan dengan proses ozonasi pada berbagai pH dan suhu 29 ± 1 °C

pH	k , menit ⁻¹				
	ozonasi	R	ozonasi + karbon aktif	R	ozonasi*
4.0					$9,77 \times 10^{-2}$
5.0	$6,91 \times 10^{-2}$	0,98	$9,79 \times 10^{-2}$	0,99	
7.0	$5,97 \times 10^{-2}$	0,99	$7,97 \times 10^{-2}$	0,99	
9.0	$5,55 \times 10^{-2}$	0,98	$6,12 \times 10^{-2}$	0,99	

*Yasgan dan Kinaci, 2004

Pada pH 5 ozonasi dengan karbon aktif lebih cepat dibandingkan ozonasi pada pH basa. Hal ini terjadi karena, pada rentang pH 2 - 6 dekomposisi ozon dalam larutan organik dengan karbon aktif lebih banyak menghasilkan radikal oksigen ($O^{\cdot-}_2$ dan $O^{\cdot-}_3$) dibandingkan $\cdot OH$ (Kaptijin, 1997). Ion radikal ozon ($O^{\cdot-}_3$) pada kondisi asam mempunyai potensial reduksi (E^0) 3,3 Volt (Buxton *et al.*, 1988) lebih besar dari E^0 untuk O_3 (2,07 Volt) dan $\cdot OH$ (2,7 Volt). Dengan demikian degradasi endosulfan pada pH 5 melalui ozonasi dengan karbon aktif menjadi lebih cepat dibandingkan pada pH>5.

Pada pH>5, pembentukan $\cdot OH$ lebih banyak tetapi endosulfan lebih reaktif terhadap ozon, namun demikian $\cdot OH$ bereaksi dengan semua kontaminan karena tidak selektif dalam reaksi sehingga $\cdot OH$ bereaksi dengan semua kontaminan yang ada dalam larutan sehingga terjadi kompetisi reaksi. Apalagi ozonasi dengan karbon aktif



A adalah ozonasi tanpa karbon aktif dan B adalah ozonasi dengan karbon aktif.

Pada pH \geq 9 pembentukan $\cdot OH$ lebih kecil dan lebih banyak pembentukan radikal oksigen. Reaksi yang terjadi pada pH>5 dapat di gambaran dalam reaksi sebagai berikut:

d. Pengaruh suhu pada ozonasi tanpa karbon aktif

Tabel 4.3 memperlihatkan, bahwa laju degradasi endosulfan tunggal dan campuran meningkat dengan naiknya suhu, dan diperoleh energi aktivasi (E_a) untuk endosulfan tunggal adalah 8.631 kalori/mol (36 kJ/mol) lebih besar dari endosulfan dalam campuran yaitu sebesar 7.961 kalori/mol (33 kJ/mol). Persamaan laju degradasi endosulfan tunggal dan campuran dengan ozonasi tanpa karbon dapat dinyatakan sebagai berikut:

$$-r_{\text{endosulfan}} = 1,71 \cdot 10^5 \cdot \exp\left(\frac{-8631}{R \cdot T}\right) C_E \quad (4.4)$$

$$-r_{(E)Camp} = 0,08 \cdot 10^5 \cdot \exp\left(\frac{-7961}{R \cdot T}\right) C_E \quad (4.5)$$

Kenaikan suhu mengakibatkan tumbukan antara molekul endosulfan dengan ozon semakin besar, pada tabel tersebut terlihat dengan kenaikan suhu sebesar 10°C dapat meningkatkan 1,6 kali jumlah fraksi molekul-molekul yang energik dan bereaksi dengan energi minimum ($e^{-E/RT}$). Dengan demikian kenaikan suhu cukup signifikan pengaruh terhadap peningkatan laju degradasi endosulfan baik tunggal maupun campuran.

Tabel 4.3. Tetapan laju ozonasi endosulfan tunggal dan campuran

T °C	k , menit ⁻¹		E_a , kalori/mol		$e^{-E/RT}$	
	tunggal	campuran	tunggal	campuran	tunggal	campuran
20	6,32x10 ⁻²	7,23x10 ⁻²			3,8 x10 ⁻⁷	13,0 x10 ⁻⁷
25	7,86x10 ⁻²	9,03x10 ⁻²	8.631	7.961		
30	1,027x10 ⁻¹	1,133x10 ⁻¹			6,2 x10 ⁻⁷	20,3x10 ⁻⁷

Tren yang sama juga terjadi pada degradasi karbofuran baik tunggal maupun campuran dengan ozonasi pada Tabel 4.4. Diperoleh nilai (E_a) untuk karbofuran tunggal dan campuran sebesar 11.908 kalori/mol (50 kJ/mol) lebih besar dari karbofuran campuran dengan nilai 9.720 kalori/mol (81 kJ/mol) dengan persamaan laju degradasi endosulfan tunggal dan campuran dengan ozonasi tanpa karbon sebagai berikut:

$$-r_{(K)tunggal} = 5,03 \cdot 10^7 \cdot \exp\left(\frac{-11.908}{R \cdot T}\right) C_K \quad (4.6)$$

$$-r_{(K)Camp} = 1,35 \cdot 10^6 \cdot \exp\left(\frac{-9.720}{R \cdot T}\right) C_K \quad (4.7)$$

Tabel 4.4. Tetapan laju ozonasi karbofuran tunggal dan

T C	k , menit ⁻¹		E , kalori/mol		$e^{-E/RT}$	
	tunggal	campuran	tunggal	campuran	tunggal	campuran
20	6,44x10 ⁻²	7,47x10 ⁻²			3,6 x10 ⁻¹⁵	1,0 x10 ⁻⁹
25	9,97x10 ⁻²	1,037x10 ⁻¹	11.908	9.720		
30	1,256x10 ⁻¹	1,289x10 ⁻¹			10,7x10 ⁻¹⁴	2,0x10 ⁻⁹

Kenaikan suhu operasi sebesar 10°C dapat meningkatkan 2–3 kali jumlah fraksi molekul-molekul yang energik dan bereaksi dengan energi minimum.

e. Pengaruh suhu pada ozonasi dengan karbon aktif

Tabel 4.5 memperlihatkan, bahwa laju degradasi endosulfan tunggal dan campuran meningkat dengan naiknya suhu, dan diperoleh energi aktivasi (E_a) untuk endosulfan tunggal adalah 6.586 kalori/mol (28 kJ/mol) lebih besar dari E_a karbofuran dalam campuran sebesar 4.680 kalori/mol (20 kJ/mol). Persamaan laju degradasi endosulfan tunggal dan campuran dengan ozonasi tanpa karbon dapat dinyatakan sebagai berikut:

$$-r_{E \text{ Tunggal}} = 6,49 \cdot 10^3 \cdot \exp\left(\frac{-6.586}{R \cdot T}\right) C_E \quad (4.8)$$

$$-r_{(E \text{ Campuran})} = 3,17 \cdot 10^2 \cdot \exp\left(\frac{-4.680}{R \cdot T}\right) C_E \quad (4.9)$$

Tabel 4.5. Tetapan laju ozonasi endosulfan tunggal dan campuran dengan karbon aktif

T °C	k , menit ⁻¹		E , kalori/mol		$e^{-E/RT}$	
	tunggal	campuran	tunggal	campuran	tunggal	campuran
20	$7,97 \times 10^{-2}$	$1,015 \times 10^{-1}$			10×10^{-6}	$2,7 \times 10^{-4}$
25	$9,61 \times 10^{-2}$	$1,218 \times 10^{-1}$	6.586	4.680		
30	$1,154 \times 10^{-1}$	$1,324 \times 10^{-1}$			15×10^{-6}	$3,6 \times 10^{-4}$

Kenaikan suhu mengakibatkan tumbukan antara molekul endosulfan dengan ozon semakin besar, pada tabel tersebut terlihat dengan kenaikan suhu sebesar 10°C dapat meningkatkan 1,5 kali jumlah fraksi molekul-molekul yang energik dan bereaksi dengan energi minimum ($e^{-E/RT}$). Dengan demikian kenaikan suhu cukup signifikan pengaruh terhadap peningkatan laju degradasi endosulfan baik tunggal maupun campuran.

Tren yang sama juga terjadi pada degradasi karbofuran baik tunggal maupun campuran dengan ozonasi pada Tabel 4.6. Diperoleh nilai (E_a) untuk karbofuran tunggal dan campuran sebesar 11.310 kalori/mol (47 kJ/mol) lebih besar dari E_a karbofuran dalam campuran yaitu sebesar 8.579 kalori/mol (36 kJ/mol) dengan persamaan laju degradasi endosulfan tunggal dan campuran dengan ozonasi tanpa karbon sebagai berikut:

$$-r_{K, \text{tunggal}} = 2,17 \cdot 10^7 \cdot \exp\left(\frac{-11.310}{R \cdot T}\right) C_K \quad (4.10)$$

$$-r_{K, \text{campuran}} = 2,32 \cdot 10^5 \cdot \exp\left(\frac{-8.579}{R \cdot T}\right) C_K \quad (4.11)$$

Tabel 4.6. Tetapan laju ozonasi karbofuran tunggal dan

T °C	k' , menit ⁻¹		E, kalori/mol		$e^{-E/RT}$	
	tunggal	campuran	tunggal	campuran	tunggal	campuran
20	$7,94 \times 10^{-2}$	$9,41 \times 10^{-2}$			4×10^{-9}	$3,7 \times 10^{-7}$
25	$1,132 \times 10^{-1}$	$1,176 \times 10^{-1}$	11.310	8.579		
30	$1,499 \times 10^{-1}$	$1,511 \times 10^{-1}$			7×10^{-9}	$6,2 \times 10^{-7}$

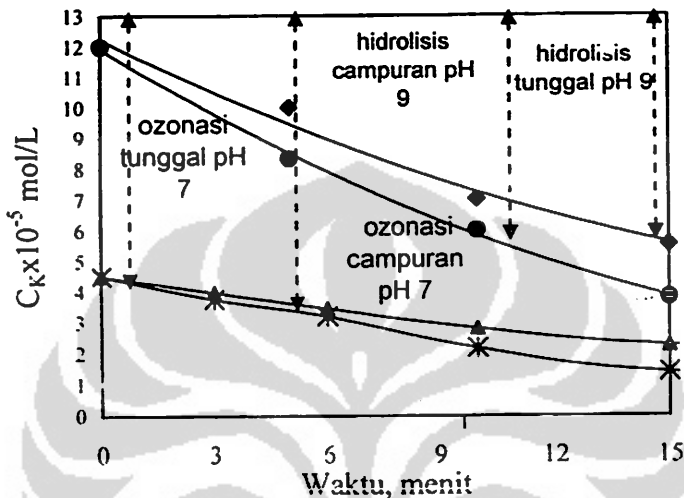
Kenaikan suhu operasi sebesar 10°C dapat meningkatkan 2 kali jumlah fraksimolekul-molekul yang energik dan bereaksi dengan energi minimum.

f. Pengaruh interaksi pestisida dalam campuran terhadap degradasi karbofuran dan endosulfan

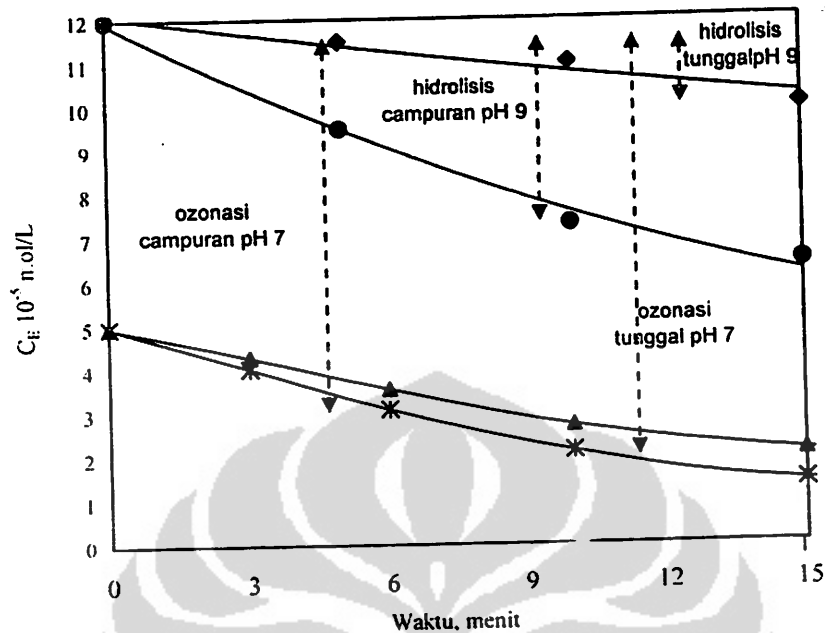
Pembahasan pengaruh interaksi campuran karbofuran-endosulfan dilakukan dengan dengan cara mengevaluasi (1) laju degradasi karbofuran dan endosulfan tunggal dan campuran pada proses hidrolisis dan ozonasi tanpa karbon aktif (2) memperkirakan dan membandingkan mekanistik reaksi hidrolisis dan ozonasi secara tunggal dan campuran.(3) parameter kinetika (k , Ea dan A) pada degradasi endosulfan secara ozonasi tunggal dan campuran.

Gambar 4.12 dan 4.13 memperlihatkan bahwa terjadi peningkatan laju degradasi karbofuran dan endosulfan dalam campuran baik hidrolisis maupun ozonasi. Pada proses hidrolisis peningkatan laju degradasi karbofuran dan endosulfan dalam campuran lebih besar dibandingkan pada proses ozonasi dan dalam keadaan tunggal. Fenomena ini disebabkan pada ozonasi peluang karbofuran dengan endosulfan berinteraksi lebih kecil dibandingkan pada hidrolisis, karena O₃ oksidator kuat, bereaksi lebih cepat dengan kontaminan yang disukai secara elektrofil, nukleofil dan penambahan dipolar pada ikatan jenuh karbofuran dan endosulfan. Disamping itu, ozon juga memanfaatkan OH⁻ untuk mempercepat terbentuk OH dalam proses ozonasi. Dengan demikian peningkatan laju degradasi dalam campuran pada proses ozonasi disebabkan efek positif dari interaksi campuran dalam proses hidrolisis. Tren yang sama juga terjadi pada endosulfan dalam campuran, tetapi pada endosulfan pengaruh interaksi campuran karbofuran-endosulfan pada hidrolisis endosulfan lebih

besar dari pengaruh interaksi pada hidrolisis karbofuran. Hal ini terjadi karena, khlor yang terdapat pada endosulfan degradasinya dimulai dengan pelepasan khlor sehingga posisinya digantikan oleh OH^- pada proses hidrolisis atau digantikan oleh $\text{O}=\text{O}=\text{O}$, sementara itu khlor lebih mudah lepas dan berjumlah 6 atom khlor. Dengan demikian pada saat hidrolisis dalam campuran endosulfan lebih banyak terlepas karena jumlahnya lebih banyak.



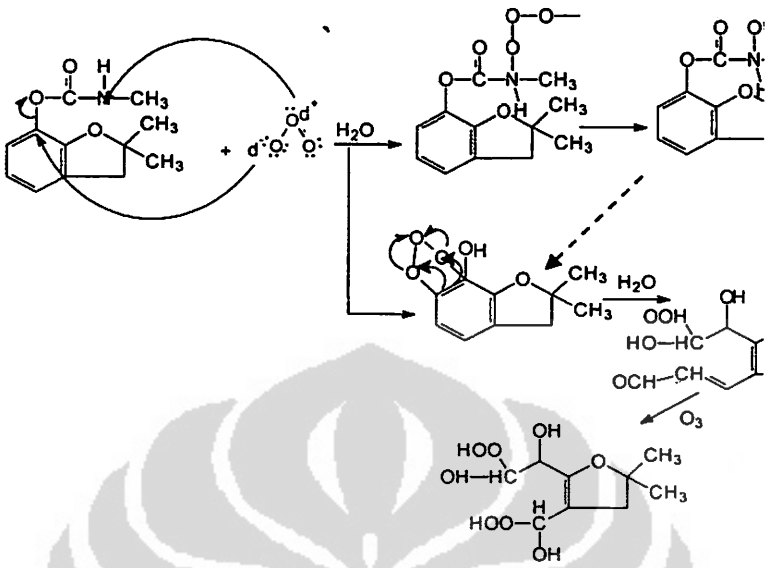
Gambar 4.12. Pengaruh interaksi campuran karbofuran-endosulfan pada laju degradasi karbofuran dengan proses hidrolisis dan ozonasi tanpa karbon aktif



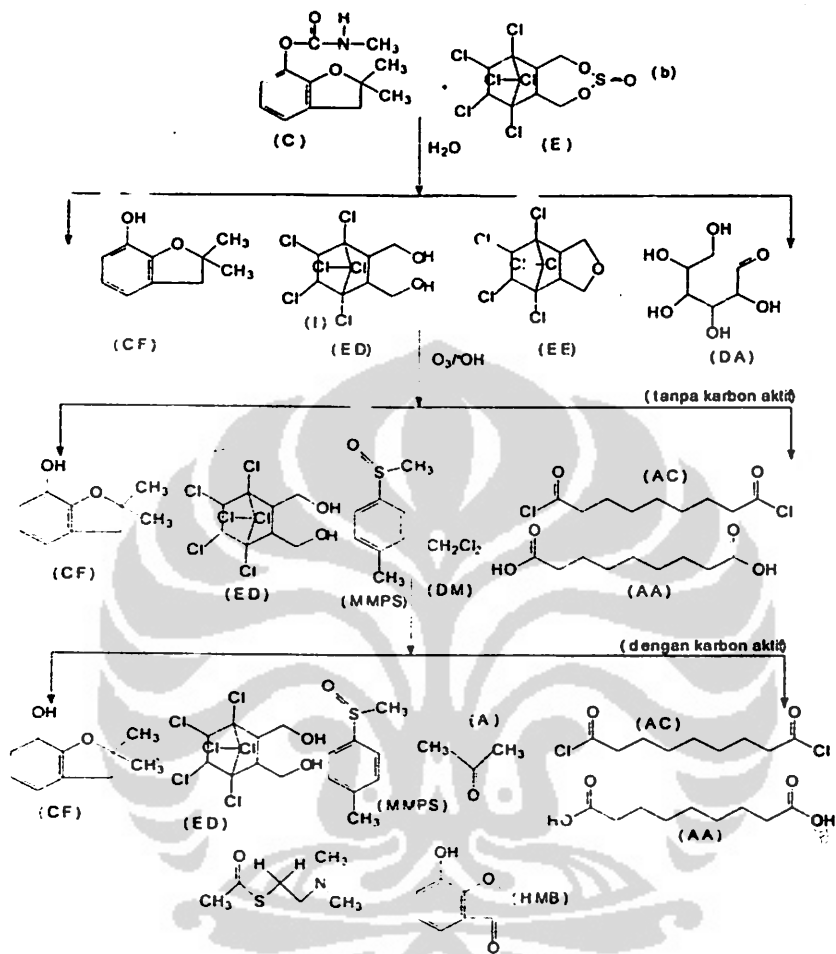
Gambar 4.13. Pengaruh interaksi campuran karbofuran-endosulfan pada laju degradasi endosulfan dengan proses hidrolisis dan ozonasi tanpa karbon aktif

Mekanisme reaksi degradasi Campuran karbofuran- endosulfan secara ozonasi

Secara mekanistik akan terlihat perbedaan degradasi karbofuran dan endosulfan secara tunggal dibandingkan degradasi dalam campuran. Diperkirakan hidrolisis dan ozonasi dalam keadaan tunggal terutama menghasilkan karbofuran fenol pada karbofuran dan endodiol pada ozonasi. Sementara itu, pada campuran dari hasil analisa dengan GC/MS diperoleh intermedite yang dapat dilihat pada Skema 4.4.



Skema 4.2. Perkiraan mekanisme ozonasi karhofuran



Skema 4.3. Produk antara stabil campuran karbofuran dan endosulfan dengan hidrolisis dan ozonasi dengan dan tanpa karbon aktif hasil analisa GC/MS.

Evaluasi nilai k , E_a dan A

Tabel 4.14 memperlihatkan energi aktivasi (E_a) dan faktor tumbukan (A) untuk karbofuran dan endosulfan dalam campuran lebih kecil dari degradasi dalam keadaan tunggal. Hal ini dapat terjadi, pada degradasi campuran tumbukan ozon terbagi dengan karbofuran dan endosulfan akibatnya tumbukan ozon dengan karbofuran/endosulfan berkurang bila ozonasi dilakukan pada

karbofuran/endsulfan secara tunggal. Dengan demikian nilai A pada campuran lebih kecil dibandingkan pada degradasi karbofuran/endsulfan tunggal. Sementara itu, kecilnya nilai Ea campuran dapat terjadi karena pada ozonasi campuran, karbofuran lebih cepat bereaksi dengan ozon dibandingkan dengan endsulfan ($k_{\text{karbofuran}} > k_{\text{endsulfan}}$) dan menghasilkan senyawa yang seolah-olah dapat berfungsi sebagai katalis seperti $\cdot\text{OH}$ atau H^+ dari NH , dengan demikian energi aktivasi ozonasi campuran lebih kecil dari pada ozonasi dalam keadaan tunggal.

Pengaruh interaksi campuran karbofuran-endsulfan pada proses ozonasi dapat juga dilihat dari persamaan dan orde reaksi yang diperoleh pada Tabel 4.15. Dari tabel tersebut dapat dilihat bahwa, ozonasi campuran karbofuran-endsulfan dengan dan tanpa karbon aktif dapat memberikan efek sinergi terhadap peningkatan laju degradasi karbofuran dan endsulfan yaitu ditunjukkan dengan orde bernilai negatif. Dari persamaan tersebut dapat dilihat, pada ozonasi endsulfan dalam campuran dengan karbon aktif terjadi peningkatan laju degradasi sebesar 2,3 kalinya dari hasil ozonasi endsulfan secara tunggal dan 1,5 kali peningkatan jika ozonasi endsulfan dalam campuran tanpa karbon aktif. Sedangkan, untuk karbofuran peningkatan laju degradasi sebesar 1,5 kalinya jika dilakukan ozonasi karbofuran dalam campuran dengan karbon aktif dan 1,2 kali jika ozonasi karbofuran dalam campuran tanpa karbon aktif. Peningkatan laju degradasi dalam campuran cukup signifikan, hal ini disebabkan disamping karena reaksi ozonasi juga karena interaksi karbofuran dan endsulfan selama hidrolisis.

Tabel 4.15. Pengaruh campuran karbofuran-endsulfan terhadap laju degradasi

insektisida	$\frac{d[C_K]}{dt}$ Camp (20° C)	
	Ozonasi dengan karbon aktif	Ozonasi tanpa karbon aktif
endsulfan	$18,646 \times 10^{-2} \cdot C_E \cdot C_K^{-0,521}$	$9,926 \times 10^{-2} \cdot C_F \cdot C_K^{-0,280}$
karbofuran	$12,0 \times 10^{-2} \cdot C_K \cdot C_E^{-0,254}$	$8,459 \times 10^{-2} \cdot C_K \cdot C_E^{-0,114}$

3. IDENTIFIKASI PRODUK ANTARA OZONASI CAMPURAN KARBOFURAN-ENDOSULFAN

Berdasarkan hasil identifikasi produk antara ozonasi campuran karbofuran-endosulfan dengan dan tanpa karbon aktif, peran karbon aktif terhadap (a) degradasi karbofuran & endosulfan dan (b) produk ozonasi campuran karbofuran & endosulfan dapat diketahui.

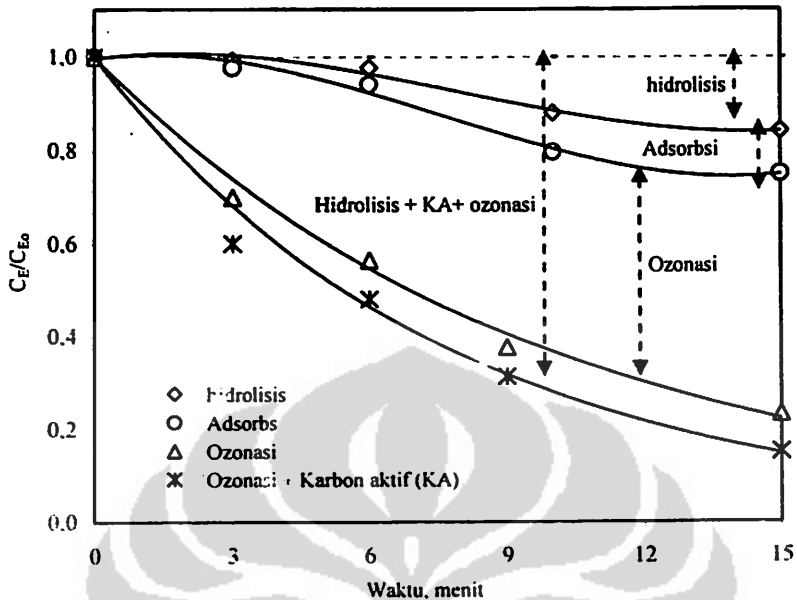
a. Peran karbon aktif pada degradasi karbofuran dan endosulfan

Berdasarkan Tabel 4.16 tersebut dapat dilihat bahwa laju degradasi endosulfan melalui ozonasi dengan karbon aktif meningkat tidak signifikan dibandingkan ozonasi tanpa karbon aktif. Hal ini dapat dilihat dari kenaikan nilai k hanya sebesar 12 % dan penurunan E_a sebesar 23%, sedangkan pada karbofuran kenaikan k sebesar 20% dan penurunan E_a sebesar 5%. Kemudian berdasarkan nilai $e^{-E_a/RT}$ pada Tabel 4.16 dapat dilihat, penambahan karbon aktif pada ozonasi karbofuran hanya dapat meningkatkan fraksi molekul-molekul energik yang bereaksi sebesar 3,6 kali lebih besar dari ozonasi tanpa karbon aktif dan pada endosulfan dengan karbon aktif dapat meningkatkan fraksi molekul-molekul yang bereaksi sebesar 24 kali lebih besar dari ozonasi endosulfan tanpa karbon aktif. Jadi karbon aktif dapat dikatakan tidak nyata berfungsi sebagai katalis dalam degradasi karbofuran dan endosulfan, karena umumnya penggunaan katalis dalam reaksi dapat meningkatkan jumlah fraksi molekul-molekul aktif bereaksi berkisar 30.000 kali dibandingkan reaksi tanpa katalis (Fogler, 1999). Fungsi karbon aktif pada degradasi endosulfan dapat diketahui dengan evaluasi kurva C_F/C_{E_0} Vs t untuk proses hidrolisis, adsorpsi, ozonasi dengan dan tanpa karbon aktif pada Gambar 4.14.

Gambar 4.14 memperlihatkan, selisih peningkatan penyisihan endosulfan pada ozonasi dengan karbon aktif dengan ozonasi tanpa karbon aktif hampir sama dengan penyisihan endosulfan melalui adsorpsi saja. Berdasarkan hal tersebut dapat disimpulkan bahwa endosulfan terserap dalam jumlah yang sangat kecil pada permukaan karbon aktif selama ozonasi dan tidak signifikan meningkatkan laju degradasi atau menyisihkan karbofuran dan endosulfan.

Tabel 4.15. Nilai k dan E_a endosulfan dan karbofuran tunggal pada pH 7 dan suhu 30°C melalui ozonasi dengan dan tanpa karbon aktif.

Insektisida	ozonasi + karbon aktif		ozonasi		% perubahan	
	E_a kkal/mol	$k'' \times 10^{-1}$, menit ⁻¹	E_a kkal/mol	$k' \times 10^{-1}$, menit ⁻¹	k	Ea
Endosulfan	6,586	1,154	8,631	1,027	12	23
Karbofuran	11,310	1,499	11,908	1,256	20	5



Gambar 4.14. Pengaruh hidrolisis, adsorpsi, ozonasi dengan dan tanpa karbon aktif terhadap penyisihan endosulfan pada $C_{E0} \sim 5,6 \times 10^{-5}$ mol/L, pH 7

b. Peran karbon aktif terhadap produk antara ozonasi campuran karbofuran & endosulfan.

Peran karbon aktif dapat dilihat dari hasil identifikasi produk antara secara kualitatif ozonasi campuran karbofuran-endosulfan dengan dan tanpa karbon aktif serta dibandingkan dari hasil hidrolisis campuran karbofuran-endosulfan pada Skema 4.2. Secara kualitatif ozonasi tanpa karbon aktif campuran karbofuran-endosulfan menghasilkan 8 produk dari hasil ozonasi dengan karbon aktif dan 6 produk dari hasil ozonasi tanpa karbon aktif pada proses selama 15 menit dengan kemiripan produk antara (*intermediate stabil*) dengan pustaka NIST mencapai 73-90%. Ozonasi campuran karbofuran-endosulfan tanpa karbon aktif selama 15 menit proses masih menghasilkan dikloro metan (DM) yang bersifat toksik dari degradasi endosulfan, sedangkan pada karbofuran produk antara yang dihasilkan hanya karbofuran fenol. Ozonasi campuran karbofuran-endosulfan dengan karbon aktif selama 15 menit proses untuk karbofuran diperoleh tambahan produk antara yaitu HMB dan aseton, sedangkan untuk endosulfan tidak ada penambahan jenis produk antara hal ini dapat dilihat dari skema 4.4 dan 4.5.

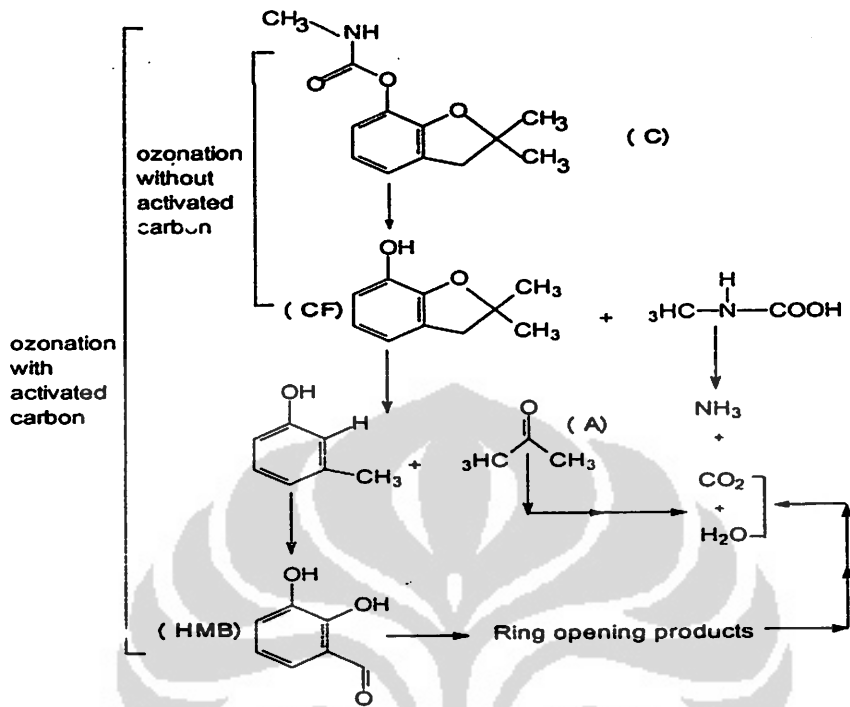
Secara kuantitatif peran karbon aktif pada ozonasi campuran karbofuran-endosulfan dapat dievaluasi berdasarkan persentase degradasi produk antara utama dan produk antara lanjut yang dapat dilihat pada tabel 4.17.

Tabel 4.17. Persentase perubahan luas area produk antara dari 5 menit ke 15 menit proses pada ozonasi dengan dan tanpa karbon aktif

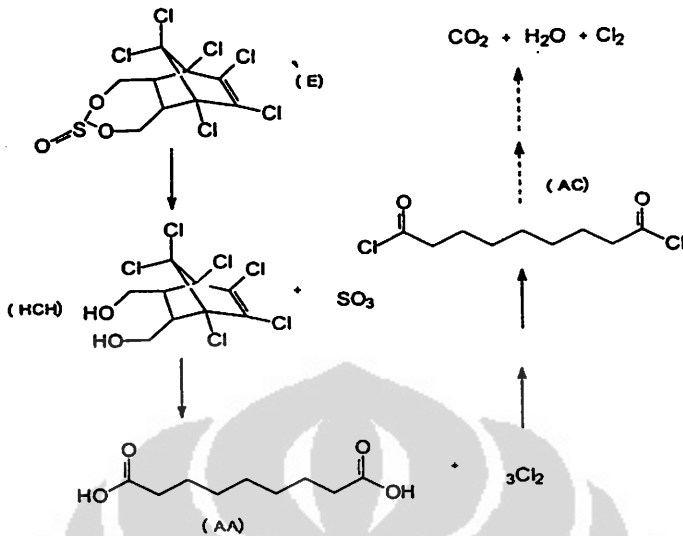
Nama senyawa	Degradasi insektisida tanpa karbon aktif (%)	Degradasi insektisida dengan karbon aktif (%)
Carbofuran fenol	34,07	82,69
Endodiol	44,99	75,30
Azelaic acid	17,88	100
Azelaoyl Chloride	5,1 *	54,38 *

% Pembentukan

Tabel 4.20 memperlihatkan peran karbon aktif pada ozonasi campuran karbofuran-endosulfan signifikan terhadap degradasi lanjut produk antara utama, yaitu karbofuran fenol sebesar 82,69% dapat di-degradasi melalui ozonasi dengan karbon aktif dan 34 % terdegradasi melalui ozonasi tanpa karbon aktif, sedangkan endodiol yang merupakan produk antara utama dari endosulfan 75,3 % terdegradasi melalui ozonasi dengan karbon aktif dan 44,99 % terdegradasi melalui ozonasi tanpa karbon aktif. Sementara itu degradasi asam azeloiil sebesar 17,88 % pada ozonasi tanpa karbon aktif dan 100 % terdegradasi pada ozonasi dengan karbon aktif.



Skema 4.4. Perkiraan mekanisme degradasi karbofuran dalam campuran melalui ozonasi dengan dan tanpa karbon aktif



Skema 4.5. Perkiraan mekanisme degradasi endosulfan dalam campuran melalui ozonasi dengan dan tanpa karbon aktif

4. PEMBAHASAN UMUM DAN APLIKASI DI LINGKUNGAN

Berdasarkan hasil penelitian *Fenomena penyisihan campuran karbofuran-endosulfan dengan teknik ozonasi*, diperoleh bahwa reaksi hidrolisis, interaksi karbofuran-endosulfan pada hidrolisis dan ozonasi signifikan pengaruhnya pada penyisihan karbofuran dan endosulfan. Dari semua proses penyisihan, proses ozonasi pengaruhnya sangat signifikan pada penyisihan insektisida. Hal ini atas dasar percobaan hidrolisis dan adsorpsi endosulfan yang dipaparkan pada Gambar 4.10, 4.12, 4.13, dan 4.14 pada pH 7 dan suhu 30°C . Hasil penelitian ini, dapat diterapkan karena lingkungan mempunyai kondisi suhu dan pH yang sesuai dengan hasil penelitian ini. Penerapan teknologi ozonasi ini dapat digunakan untuk mencegah pencemaran air oleh pestisida di lingkungan, misalnya air untuk perikanan air tawar, air sumur penduduk, atau air baku minum pada Perusahaan Air Minum (PAM).

Pencemaran pestisida pada lingkungan cukup memprihatinkan, berdasarkan baku mutu, air baku minum hanya diperbolehkan maksimal ada untuk endrin 1 ppm (PP/RI/NO: 82 / Tahun 2001) atau untuk pestisida total 0,01 ppm (Kep/Gub/Ja-Bar/ NO: 28/Tahun 2000) atau 0,018 ppm untuk organo-klorida dan 0,1 ppm untuk golongan karbamat (PP/RI/ NO: 20/ Tahun 1990), sedangkan untuk air perikanan maksimal pestisida diperbolehkan 4 ppm

pestisida endrin menurut baku mutu golongan III (PP/RI/N0: 82 / Tahun 2001). Atas dasar hasil penelitian ozonasi campuran karbofuran-endosulfan pada konsentrasi awal ($C_0 \sim 10$ ppm) suhu 30°C dan pH 7 selama 15 menit diperoleh nilai k untuk endosulfan dalam campuran sebesar $1,133 \times 10^{-1} \text{ min}^{-1}$ dan untuk karbofuran $1,289 \times 10^{-1} \text{ min}^{-1}$. Berdasarkan nilai k tersebut dengan cara yang sama untuk pencemaran air sebesar 5 ppm air perikanan diperlukan waktu selama 11 menit untuk dapat memenuhi baku mutu. Sementara itu untuk air baku minum yang tercemar oleh endosulfan dengan cara yang sama supaya memenuhi baku mutu sebesar 1 ppm menurut Kep/Cub/Ja-Bar/ N0: 28/Tahun 2000, diperlukan waktu sekitar 80 menit untuk menyisihkan kontaminan pestisida tersebut sampai memenuhi baku mutu. Jadi apabila air baku minum tercemar oleh pestisida tersebut. Ozonasi dengan ozon berlebih disamping berfungsi untuk degradasi kontaminan yang bersifat karsinogen juga dapat digunakan sebagai desinfektan.

Aplikasi penggunaan teknologi ozonasi pada air irigasi yang tercemar oleh pestisida dengan sistem irigasi yang ada pada saat ini, dapat dilakukan dengan membentuk sistem irigasi tertutup mengairi sawah tidak terlalu luas misalnya 10 ha sawah yaitu air disirkulasikan dalam siklus tertutup artinya air dikembalikan kembali ke persawahan tetapi sebelumnya air tersebut sudah diozonisasi. Ozonisasi air irigasi dilakukan dalam pipa dengan cara injeksi.

KESIMPULAN

Fenomena penyisihan campuran insektisida (karbofuran-endosulfan) dengan teknik ozonasi dalam air dengan penambahan karbon aktif, secara umum dapat disimpulkan bahwa metode ini dapat digunakan untuk menyisihkan insektisida dalam air. Misalnya untuk endosulfan pada pH 7 dan suhu 30°C dapat tersisihkan sebesar 20% dengan proses hidrolisis, dengan adsorpsi sebesar 5%, ozonasi tanpa karbon aktif sebesar 57% dan secara ozonasi dengan karbon aktif sebesar 65%.

Berdasarkan nilai tetapan laju hidrolisis (k_h) karbofuran dan endosulfan tunggal maupun campuran pada pH (5, 7, dan 9), konsentrasi awal ($1,8 - 1,2 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$) dan suhu $29 \pm 1^\circ\text{C}$, dapat disimpulkan; proses hidrolisis pengaruhnya cukup signifikan pada penyisihan karbofuran dan endosulfan, terutama pada konsentrasi, pH insektisida yang semakin besar dan hidrolisis insektisida dalam bentuk campuran. Pada konsentrasi insektisida lebih rendah ($\leq \sim 5,5 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$) pengaruh hidrolisis terhadap laju degradasi insektisida relatif kecil dan dapat diabaikan. Kemudian berdasarkan nilai k_h yang diperoleh dapat juga disimpulkan, bahwa hidrolisis campuran karbofuran-endosulfan memberikan efek positif terhadap laju degradasi masing-masing insektisida dibandingkan hidrolisis insektisida tersebut dalam keadaan tunggal. Jadi pada konsentrasi dan pH relatif kecil proses alamiah seperti hidrolisis tidak memberikan pengaruh

yang signifikan pada menyisihkan pestisida organoklorida dan karbamat, sehingga diperlukan proses lain yang lebih efektif untuk menyisihkan karbofuran dan endosulfan.

Berdasarkan nilai k yang diperoleh pada percobaan ozonasi karbofuran dan endosulfan tunggal dan campuran dengan dan tanpa karbon aktif pada pH (5, 7, dan 9), suhu (20, 25 dan 30°C), dapat disimpulkan bahwa: (1) proses ozonasi dapat digunakan sebagai alternatif untuk mendegradasi insektisida dalam air pada konsentrasi dan pH relatif rendah dalam waktu jauh lebih singkat dibandingkan dengan mengadakan proses hidrolisis saja, (2) pada degradasi larutan karbofuran dan endosulfan tunggal dan campuran melalui ozonasi dengan dan tanpa karbon aktif, peran reaksi oksidasi oleh ozon jauh lebih besar dibandingkan terhadap proses hidrolisis. Hal yang sama juga terjadi pada ozonasi dengan karbon aktif, bahwa peran reaksi oksidasi oleh ozon jauh lebih besar dibandingkan terhadap reaksi hidrolisis dan adsorpsi oleh karbon aktif, (3) ozonasi campuran karbofuran-endosulfan signifikan meningkatkan laju degradasi masing-masing insektisida dibandingkan terhadap ozonasi secara tunggal. Peningkatan laju degradasi masing-masing insektisida ini, terutama dipengaruhi oleh adanya peran hidrolisis pada larutan campuran karbofuran-endosulfan yang terjadi selama proses ozonasi.

Berdasarkan pemilihan ukuran karbon aktif dan kecepatan pengaduk yang digunakan pada ozonasi endosulfan dengan karbon aktif, dapat disimpulkan mulai dari ukuran partikel lebih kecil atau sama dengan 0,2 mm ($\leq 0,2$ mm) dan kecepatan pengaduk lebih besar atau sama dengan 750 rpm (≥ 750 rpm) ozonasi karbofuran dan endosulfan dengan karbon aktif sudah tidak dipengaruhi oleh difusi baik eksternal maupun internal dan hanya dipengaruhi oleh peristiwa kimia saja. Kemudian berdasarkan nilai tetapan laju ozonasi yang diperoleh pada percobaan ozonasi karbofuran tunggal dan campuran dengan penambahan karbon aktif, dapat disimpulkan; penambahan karbon aktif dalam ozonasi karbofuran-endosulfan tunggal dan campuran secara kinetika tidak memberikan pengaruh yang signifikan terhadap laju degradasi reaktan awal (karbofuran dan endosulfan) dibandingkan dengan peningkatan suhu. Namun demikian, berdasarkan hasil identifikasi produk antara ozonasi campuran karbofuran dan endosulfan dengan karbon aktif menggunakan alat analisa GC/MS secara kuantitatif, karbon aktif dapat mempercepat laju degradasi lanjut produk antara ozonasi campuran karbofuran dan endosulfan, dibandingkan ozonasi campuran karbofuran dan endosulfan tanpa karbon aktif.

Berdasarkan hasil identifikasi produk antara ozonasi campuran karbofuran dan endosulfan menggunakan alat analisa GC/MS secara kuantitatif, penambahan karbon aktif pada ozonasi dapat menghasilkan produk antara yang lebih sederhana, bersifat polar, dan mudah terdegradasi secara alamiah. Sedangkan pada ozonasi campuran karbofuran dan endosulfan tanpa karbon aktif berdasarkan hasil identifikasi produk ozonasi, diperoleh bahwa karbofuran

hanya terdegradasi sampai menghasilkan produk antara yang utama saja (*karbofuran fenol*) dan pada endosulfan disamping menghasilkan produk antara yang utama (*endodiol, asam azeloil dan azeloil khlorida*) juga menghasilkan produk antara yang bersifat racun yaitu *dikhloro metan*. Dengan demikian, penambahan karbon aktif dalam ozonasi terbukti dapat meningkatkan efektifitas degradasi lanjut karbofuran dan endosulfan sehingga dapat digunakan sebagai proses untuk detoksifikasi karbofuran dan endosulfan dalam air.

Lebih lanjut penelitian ini akan dikembangkan sesuai dengan kondisi lapangan dengan memperhatikan faktor alam lainnya dan untuk meningkatkan efisiensi proses perlu dilakukan preparasi terhadap karbon aktif alami yang digunakan, karena karbon aktif yang digunakan menunjukkan hasil cukup baik dalam mendegradasi produk antara.

DAFTAR PUSTAKA

- Beltran, F-J., Rivas, F-J., Alvarez, P., dan Montero-de-Espinosa, R., (2001), Kinetic of Ozone Decomposition Catalyzed by Activated Carbon in Water, *Proceedings of The 15 th World Congress*, London, 1, 28 – 36.
- Benitez., F-J., Beltran, F-J., Acero, J-L. dan Rubio, F-J. (2001), "Oxidation of several chlorophenolic derivatives by UV irradiation dan hydroxyl radical, *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 76, 312-320.
- Burke, E-R., Holden, A-J. dan Shaw, I-C. (2003), A Method to determine residue levels of persistent organochlorine pesticides in human milk from indonesian woman, *Chemosphere.*, 50, 529-535.
- Ever, S. (2004). Environmental Fate of carbofuran. *14p.* (<http://www.cdpr.a.gov/docs/empm/pips/fatememo/carbofuran.pdf>).
- Extoxnet. (2000a), Pesticide Information Profiles: Carbofuran, *Extention Toxicology Network*, Oregon State University, <http://ace.orst.edu/info/extoxnet/pips/carbofur.htm>
- Extoxnet. (2000b), Pesticide Information Profiles: Endosulfan, *Extention Toxicology Network*, Oregon State University. <http://ace.orst.edu/info/extoxnet/pips/carbofur.htm>
- Fogler, H S. (1999), Elements of Chemical Reaction Engineering, *3rd ed.;* Prentice-Hall, Englewood Cliffs. NJ.
- Gilliom, R-J. (1999), Pesticides in Ground Water, Lewis Publishers, London New York Washington, D.C.

- Gunten, U-V. (2003)**, Ozonation of drinking water: Part I. Oxidation kinetics dan product formation, *Water Research*, 37, 1443 – 1467.
- Jans, U. dan Hoigne, J. (1998)**, Activated carbon dan carbon black catalyzed transformation of aqueous ozone into OH-radicals, *Ozone Science. Engineering*, 20, 67-89.
- Kim, B-S., Fujita, H., Sakai, Y., Sakoda, A. dan Suzuki, M. (2002)**, Catalytic Ozonation of an Organophorus Pesticide using Microporous Silicate dan its effect on total toxicity reduction, *Water Science & Tecnology*, 46, (94), 35-41.
- Langlais, B., David, A-R. dan Brink, D-R. (1991)**, Ozone in Water Treatment Application Engineering, *Cooperative Research Report*, Florida. Lewis Publishing.
- Logemann, F-P. Dan Annee, J-H-J. (1997)**, Water Treatment With A fixed Bed catalytic Ozonation Process, *Water Sci. Tech.*, 35, (4), 353-360.
- Ma, J. dan Minghao, S. April (2002)**, Removal of Organic Micropollutants From Water by Activated Carbon-Catalysed, *Ozone Science dan Engineering, Environmental Processes dan Technological Applications*, Proceeding of the International Conference. Hongkong, 176 – 182.
- Polo Sanchez, M., Ramos Leyva- Ramos. dan Rivera-Utrilla. (2005)**, Kinetics of 1,3,6-naphthalenetrisulphonic acid Ozonation in presence of activated carbon, *Carbon*, 43, 962-969.
- Solomon. (1986)**, Fundamentals of Organic Chemistry, Fifth Edition, Wiley & Sons Publication.
- Yazgan, M-S. dan Kinaci, C. (2004)**, Beta-Endosulfan Removal From Water by Ozone Oxidation, *Water Science & Tecnology*, 48, (11), 511-517.

UCAPAN TERIMA KASIH

Pujin dan Syukur saya ucapkan ke hadirat Allah, yang maha kuasa yang telah melimpahkan kebaikan dan karunia kepada saya dan keluarga saya sehingga saya dapat menyelesaikan disertasi dan pendidikan doktor pada Pasca Sarjana Bidang Teknik Kimia Universitas Indonesia. Penulis mengucapkan terima kasih dan memberikan penghargaan yang setinggi-tingginya kepada:

- c. **Prof. Dr. Ir. Roekmijati Widaningroem Soemantojo, Msi**, atas kesediaannya untuk menjadi promotor yang dengan ketulusan hati dan kebijakannya memberikan arahan, nasihat, dorongan semangat dan bimbingannya sehingga disertasi ini bisa diselesaikan.
- d. **Dr. Ir. Setijo Bismo DEA**, atas kesediaannya untuk menjadi ko-promotor I yang dengan ketulusan hati dan kebijakannya memberikan arahan, nasihat, dorongan semangat dan bimbingannya sehingga disertasi ini bisa diselesaikan.
- e. **Dr. Ir. Slamet. MT**, atas kesediaannya untuk menjadi ko-promotor II yang dengan ketulusan hati dan kebijakannya memberikan arahan, nasihat, dorongan semangat dan bimbingannya sehingga disertasi ini bisa diselesaikan.
- f. **Prof. Dr. Ir. Widodo Wahyu Purwanto. DEA**, selaku ketua program studi Teknik Kimia yang telah memberi izin, kesempatan kepada saya untuk mengikuti sidang tertutup program doktor pada Pasca Sarjana Bidang Ilmu Teknik Universitas Indonesia.
- g. **Direktur Technical Professional Skill Development Sector Project (TPSDP) Batch III by grant of ADB Loan No 1792-INO**, yang telah memberikan kesempatan kepada saya sehingga saya dapat melanjutkan studi ke program doktor pada Pasca Sarjana Bidang Teknik Kimia Universitas Indonesia
- h. **Seluruh Staf pengajar di Program Studi Teknik Kimia Fakultas Teknologi Industri Institut Teknologi Indonesia** yang telah memberikan dorongan dan dukungan.
- i. **Seluruh Staf pengajar di Departemen Teknik Kimia Fakultas Teknik Kimia Fakultas Teknik Universitas Indonesia** yang memberikan dorongan dan dukungan.
- j. **Seluruh Staf administrasi di Departemen Teknik Kimia Fakultas Teknik Kimia Fakultas Teknik Universitas Indonesia** yang telah membantu persiapan dan kelancaran studi saya.

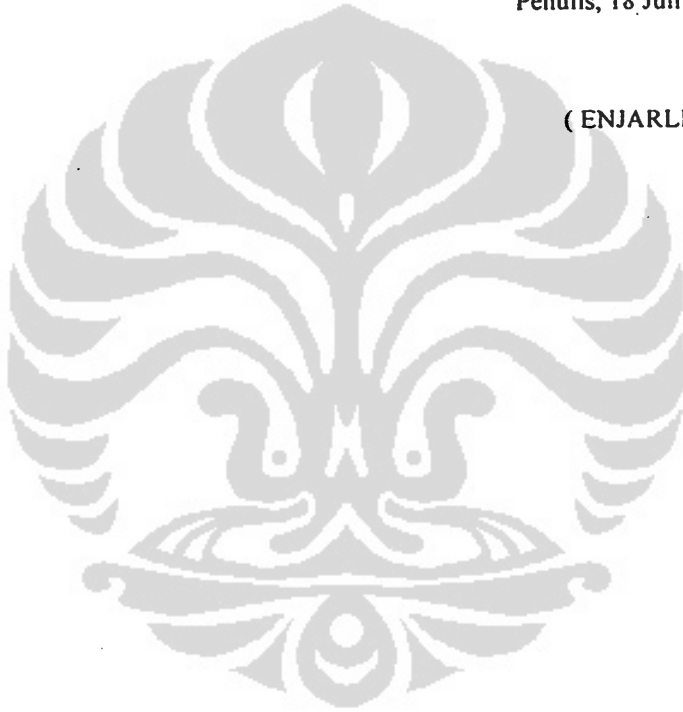
Akhirnya saya ucapkan banyak terima kasih kepada ibunda tercinta yang tidak putus-putusnya mendoakan sehingga saya dapat menyelesaikan disertasi ini. Kemudian saya ucapkan terima kasih dan permohonan maaf kepada suami terkasih Drs. Syafril Ellain dan ketiga putra tersayang saya *Rama Ebri Tanjung, Perkasa Muhamad dan Hanisul Salsabila* yang telah

banyak berkorban, mendorong, mendukung dan selalu mendoakan untuk keberhasilan saya dalam menempuh pendidikan doktor ini.

Semoga dengan sedikit pengetahuan dan pengalaman yang saya miliki ini dapat berguna dan berkontribusi langsung kepada lingkungan sekitar saya. Puji syukur dan doa saya panjatkan kehadiran Allah yang maha Kuasa. Semoga semua pihak yang telah membantu saya mendapat balasan pahala dari Allah Amin ya Robbal alamin.

Penulis, 18 Juli 2008

(ENJARLIS)



CURICULUM VITAE

1. NAMA : IR. ENJARLIS. MT
2. TEMPAT DAN TANGGAL LAHIR : PADANG, 8 AGUSTUS 1964
3. PEKERJAAN : STAF PENGAJAR ITI JURUSAN TEKNIK KIMIA
4. ALAMAT : KAMPUS ITI JLN.PUSPIPTEK RAYA SERPONG TANGERANG BANTEN
5. ALAMAT EMAIL : en_jarlis@yahoo.com
6. PENDIDIKAN : S1 TEKNIK KIMIA ITI
S2 TEKNIK LINGKUNGAN ITB

7. Daftar Publikasi:

1. Enjarlis., Setijo Bismo, Slamet and Roekmijati W. Soemantojo., (2008). "Simultaneous Degradation of Carbofuran-Endosulfan Mixtures by Ozonation in the Presence of Activated Carbon". *World Applied Science.. International Digital Organization for Scientific Information (IDOSI)* Vol 3. No. 6: 979-984.
2. Enjarlis., Setijo Bismo, Slamet and Roekmijati W. Soemantoyo., (2008). "Homogeneous and heterogeneous catalytic ozonation of endosulfan with with activated carbon as catalyst", *Jurnal Teknologi Kimia Indonesia, Vol 6. No. 3: 676-680*
3. Enjarlis, Bismo. S., Slamet., Roekmijati W. Soemantojo., 2007. Laju degradasi karbofuran dan endosulfan di Lingkungan air tawar. *Aqua Culture Indonesia, Vol 7. No.3: 131-138*
4. Enjarlis, Bismo. S., Slamet., Roekmijati W. Soemantojo. 2007. Karakteristik Penyisihan Endosulfan Dalam Air dengan Reaksi Hidrolisis, Ozonasi Katalitik dan non-katalitik. *J. Teknologi*, edisi: 1: 66-74.
5. Enjarlis., Setijo Bismo, Slamet and Roekmijati W. Soemantojo., (2007). "Kinetics degradation of carbofuran by ozonation in the presence activated carbon", *Proceeding 14th Regional symposium Chemical engineering*, UGM Yogyakarta Indonesia.
6. Enjarlis., Setijo Bismo, Slamet and Roekmijati W. Soemantojo., (2007). "Kinetics catalytic ozonation of endosulfan in water with activated carbon as catalyst", *The 10th International Conference on Quality in Research (QIR)*, UI Depok, Indonesia.
7. Enjarlis, Bismo. S., Slamet., W. Soemantojo., (2006). Studi Pendahuluan Ozonasi (Katalitik dan non-katalitik) Limbah cair Karbofuran. *J. Reaktor*, Vol.10., 2 : 88-95.