

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

DISERTASI

Oleh

ENJARLIS

(8404000033)



**PROGRAM STUDI TEKNIK KIMIA
PROGRAM PASCA SARJANA BIDANG TEKNIK KIMIA
UNIVERSITAS INDONESIA
GENAP 2007/2008**

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

DISERTASI

Oleh

ENJARLIS

(8404000033)



**DISERTASI INI DIAJUKAN UNTUK MELENGKAPI
PERSYARATAN PROGRAM DOKTOR BIDANG TEKNIK
KIMIA**

**PROGRAM STUDI TEKNIK KIMIA
PROGRAM PASCA SARJANA BIDANG TEKNIK KIMIA
UNIVERSITAS INDONESIA
GENAP 2007/2008**

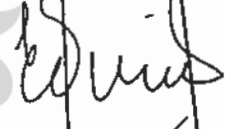
PERNYATAAN KEASLIAN DISERTASI

Saya menyatakan dengan sesungguhnya bahwa disertasi dengan judul:

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

yang dibuat untuk melengkapi persyaratan Program Doktor Bidang Teknik Kimia di Pascasarjana Universitas Indonesia guna memperoleh gelar Doktor, sejauh yang saya ketahui bukan merupakan tiruan atau duplikasi dan atau pernah dipakai untuk mendapatkan gelar kesarjanaan di lingkungan Universitas Indonesia maupun di Perguruan Tinggi atau Instansi manapun, kecuali bagian yang sumber informasinya dicantumkan sebagaimana mestinya.

Depok, 25 Juli 2008



Enjarlis
NPM: 840400003B

PENGESAHAN

Disertasi dengan judul :

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

Disusun untuk melengkapi persyaratan program Doktor Bidang Teknik Kimia
Pascasarjana Universitas Indonesia guna memperoleh gelar Doktor

Depok, 25 Juli 2008

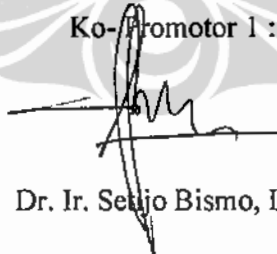
Menyetujui

Promotor:



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

Ko-Promotor 1 :



Dr. Ir. Setjo Bismo, DEA

Ko-Promotor 2 :



Dr. Ir. Slamet. MT.

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:

1. **Prof. Dr. Ir. Roeknijati 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.
2. **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.
3. **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.
4. **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.
5. **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

6. Semua Staf pengajar di Program Studi Teknik Kimia Fakultas Teknologi Industri Institut Teknologi Indonesia yang telah memberikan dorongan dan dukungan.
7. Semua Staf pengajar di Departemen Teknik Kimia Fakultas Teknik Kimia Fakultas Teknik Universitas Indonesia yang memberikan dorongan dan dukungan.
8. Semua 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 Hanuum 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 kehadirat Allah yang maha Kuasa. Semoga semua pihak yang telah membantu saya mendapat balasan pahala dari Allah Amin ya Robbal alamin.

Depok, Juli 2008

Penulis

Enjarlis NPM 8404000033 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
--	---

**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 disisihkan melalui ozonasi, karena insektisida tersebut masih digunakan, kandungannya meningkat di lingkungan jika insektisida *carbosulfan*, *benfuracarb*, dan *furathiocarb* juga digunakan. Reaksi ozonasi selalu menggunakan O_3 dan $\cdot OH$, keduanya oksidator kuat, O_3 selektifitasnya 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 Kadar 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 ketika 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.

DAFTAR ISI

PERNYATAAN KEASLIAN DISERTASI	ii
PENGESAHAN	iii
UCAPAN TERIMA KASIH	iv
ABSTRAK	vi
ABSTRACT	vii
DAFTAR ISI	viii
DAFTAR GAMBAR	xi
DAFTAR STABEL	xv
DAFTAR LAMPIRAN	xvii
DAFTAR SINGKATAN	xviii
DAFTAR ISTILAH DAN SIMBOL	xix
RINGKASAN	1
BAB I PENDAHULUAN	3
1.1 LATAR BELAKANG	3
1.2 RUMUSAN MASALAH	6
1.3 TUJUAN PENELITIAN	6
1.4 BATASAN MASALAH	7
1.5 HIPOTESIS	7
BAB II TINJAUAN PUSTAKA	8
2.1 PESTISIDA	8
2.1.1 Transformasi pestisida di lingkungan	9
2.1.2 Insektisida endosulfan (C ₉ Cl ₆ H ₆ O ₃ S)	10
2.1.2.1 <i>Sifat fisik-kimia endosulfan</i>	11
2.1.2.2 <i>Degradasi endosulfan</i>	12
2.1.3 Insektisida karbofuran (C ₁₂ H ₁₅ NO ₃)	15
2.1.3.1 <i>Sifat fisik- kimia karbofuran</i>	15
2.1.3.2 <i>Degradasi karbofuran</i>	16
2.2 HIDROLISIS PESTISIDA	20
2.3 OZONASI PESTISIDA	22
2.3.1 Sifat fisika-kimia ozon	23

2.3.2	Ozonasi non-katalitik (Reaksi homogen)	26
2.3.3	Ozonasi katalitik (Reaksi homogen dan heterogen)	27
2.3.4	Faktor-faktor yang mempengaruhi ozonasi	32
2.4	ASPEK KINETIKA	35
2.4.1	Reaktor ozonasi	35
2.4.2	Daerah kinetika kimia	38
2.5	KERANGKA BERFIKIR	41
BABIII	METODE PENELITIAN	45
3.1	BAHAN DAN ALAT	45
3.2	PENGUMPULAN DAN ANALISA DATA	46
3.2.1	Tahapan Percobaan	46
3.2.2	Hidrolisis karbofuran dan endosulfan	48
3.2.3	Ozonasi karbofuran dan endosulfan	49
	3.2.3.1. <i>Uji adsorpsi dan penentuan daerah reaksi kimia</i>	52
	3.2.3.2. <i>Degradasi karbofuran dan endosulfan</i>	54
	3.2.3.3. <i>Identifikasi produk antara</i>	55
3.3	ALAT ANALISA	55
3.3.1	Gas kromatografi (GC) dan Gas kromatografi masa (GC/MS)	55
3.3.2	Iodometri	56
BABIV	HASIL DAN PEMBAHASAN	57
4.1	HIDROLISIS KARBOFURAN DAN ENDOSULFAN	57
4.1.1	Pengaruh pH pada hidrolisis karbofuran dan endosulfan	58
4.1.2	Pengaruh kadar awal pada laju penyisihan karbofuran dan endosulfan	62
4.1.3	Pengaruh interaksi campuran karbofuran-endosulfan pada laju penyisihan karbofuran dan endosulfan	64
4.2	OZONASI KARBOFURAN DAN ENDOSULFAN	68
4.2.1	Uji adsorpsi dan penentuan daerah kinetika kimia	69
	4.2.1.1. <i>Pengaruh adsorpsi pada penyisihan endosulfan</i>	69
	4.2.1.2. <i>Pengaruh ukuran partikel karbon aktif pada degradasi endosulfan</i>	70

4.2.1.3. <i>Pengaruh kecepatan pengadukan pada degradasi endosulfan</i>	71
4.2.2 Pengaruh pH pada ozonasi endosulfan dengan dan tanpa karbon aktif	72
4.2.3 Ozonasi tanpa karbon aktif	78
4.2.3.1. <i>Pengaruh suhu pada laju degradasi Endosulfan tunggal dan campuran</i>	79
4.2.3.2. <i>Pengaruh suhu pada laju degradasi Karbofuran tunggal dan campuran</i>	82
4.2.4 Ozonasi dengan karbon aktif	85
4.2.4.1. <i>Pengaruh suhu pada laju degradasi Endosulfan tunggal dan campuran</i>	85
4.2.4.2. <i>Pengaruh suhu pada laju degradasi Karbofuran tunggal dan campuran</i>	88
4.2.5 Pengaruh interaksi pestisida dalam campuran pada degradasi karbofuran dan endosulfan	91
4.2.6 Peran karbon aktif pada ozonasi karbofuran dan endosulfan	99
4.2.6.1. <i>Pengaruh karbon aktif pada degradasi karbofuran dan endosulfan.</i>	100
4.2.6.2. <i>Pengaruh karbon aktif pada produk antara hasil ozonasi</i>	103
4.3 PEMBAHASAN UMUM DAN APLIKASI DI LINGKUNGAN	113
BAB V KESIMPULAN	115
DAFTAR PUSTAKA	119
LAMPIRAN	

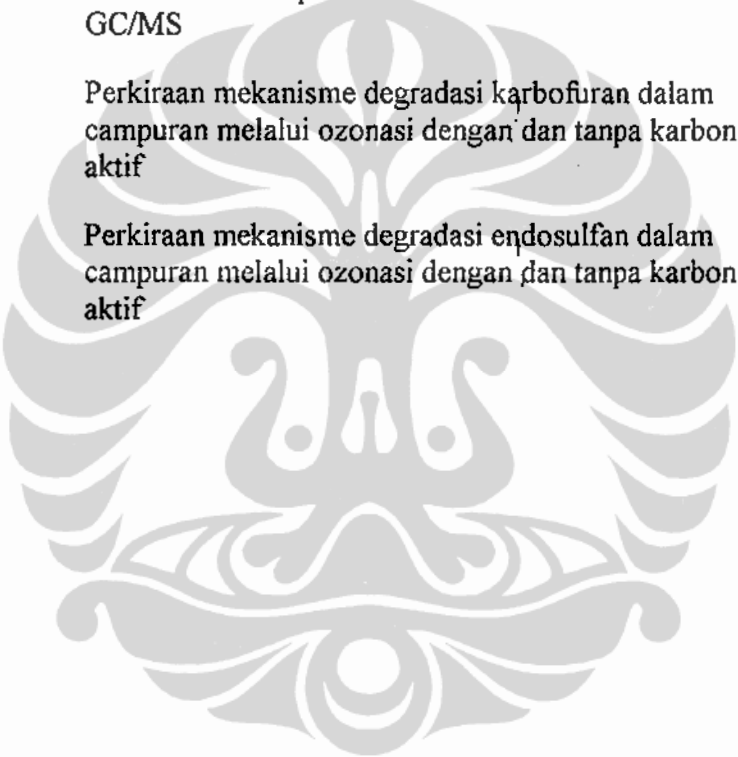
DAFTAR GAMBAR

		Halaman
Gambar 2.1	Proses pengangkutan dan perubahan bentuk pencemar	10
Gambar 2.2.	Struktur molekul endosulfan	10
Gambar 2.3	Alur degradasi endosulfan di lingkungan oleh mikroba.	13
Gambar 2.4.	Struktur molekul karbofuran	14
Gambar 2.5.	Keberadaan karbofuran di dalam air, tanah, dan biota	17
Gambar 2.6.	Struktur resonansi molekul ozon	32
Gambar 2.7.	Mekanisme reaksi ozonasi secara langsung oleh O_3 dan secara tidak langsung oleh radikal-OH	26
Gambar 2.8	Mekanisme reaksi ozonasi pada senyawa organik tidakjenuh	26
Gambar 2.9	Permukaan karbon aktif yang mengandung gugus fungsi	29
Gambar 2.10.	Skema reaksi ozonasi katalitik heterogen	30
Gambar 2.11.	Daerah transfer masa dan reaksi yang dibatasi	40
Gambar 2.12	Kerangka berfikir	44
Gambar 3.1	Skema proses ozonasi dengan dan tanpa karbon aktif	46
Gambar 3.2	Diagram alir tahapan penelitian	47
Gambar 4.1	Laju hidrolisis endosulfan pada suhu $29 \pm 1^\circ C$ dan berbagai pH	59
Gambar 4.2	Laju hidrolisis karbofuran pada suhu $29 \pm 1^\circ C$ dan berbagai pH	60
Gambar 4.3	Hubungan $\ln(C_{Eo}/C_E)$ terhadap waktu hidrolisis endosulfan secara tunggal pada suhu $(29 \pm 1^\circ C)$ dan berbagai pH	60

Gambar 4.4	Hubungan $\ln(C_{K_0}/C_K)$ terhadap waktu hidrolisis karbofuran tunggal pada suhu $(29 \pm 1^\circ\text{C})$ dan berbagai pH	61
Gambar 4.5	Hubungan nilai tetapan laju degradasi karbofuran dan endosulfan pada pH (5, 7, dan 9) dan suhu $(29 \pm 1^\circ\text{C})$.	62
Gambar 4.6	Laju hidrolisis karbofuran pada $C_{K_0} 12.10^{-5} \text{ mol/L}$, $C_{K_0} 2,7.10^{-5} \text{ mol/L}$, pH 9,0 dan suhu $29 \pm 1^\circ\text{C}$	63
Gambar 4.7	Laju hidrolisis endosulfan pada $C_{E_0} 12.10^{-5}$ dan $1,8.10^{-5} \text{ mol/L}$, pH 9,0 dan $29 \pm 1^\circ\text{C}$	64
Gambar 4.8	Hubungan $\ln(C_{K_0}/C_K)$ terhadap waktu hidrolisis karbofuran tunggal dan campuran pada $C_{K_0} 12.10^{-5} \text{ mol/L}$, pH 9,0 dan $29 \pm 1^\circ\text{C}$.	67
Gambar 4.9	Hubungan $\ln(C_{E_0}/C_E)$ terhadap waktu hidrolisis endosulfan tunggal dan campuran pada $C_{E_0} 12.10^{-5} \text{ mol/L}$, pH 9,0 dan suhu $29 \pm 1^\circ\text{C}$	68
Gambar 4.10	Pengaruh adsorpsi dan hidrolisis terhadap laju penyisihan endosulfan pada $C_{E_0} 5,6749 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$, $1,6667 \text{ g/L}$ karbon aktif dan pH 7,0 dan suhu 30°C	67
Gambar 4.11	Pengaruh ukuran partikel (d_p) karbon aktif terhadap penyisihan endosulfan	72
Gambar 4.12	Pengaruh kecepatan pengaduk terhadap penyisihan endosulfan selama 60 menit ozonasi dengan karbon aktif	69
Gambar 4.13	Laju degradasi endosulfan dengan ozonasi tanpa karbon aktif pada $C_{E_0} 1,8 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$, suhu $29 \pm 1^\circ\text{C}$ dan berbagai pH	71
Gambar 4.14	Laju degradasi endosulfan melalui ozonasi dengan karbon aktif pada $C_{E_0} 1,8 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$, suhu $29 \pm 1^\circ\text{C}$ dan berbagai pH	75
Gambar 4.15	Laju ozonasi endosulfan tunggal dengan karbon aktif pada $C_{E_0} 4,9151 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$, pH 7,0 dan berbagai suhu	79
Gambar 4.16	Laju ozonasi endosulfan campuran tanpa karbon aktif pada $C_{E_0} 4,9151 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$, pH 7,0 dan	79

	berbagai suhu	
Gambar 4.17	Hubungan $\ln k'_K$ terhadap $1/T$ pada ozonasi tanpa karbon aktif endosulfan tunggal dan campuran	77
Gambar 4.18	Laju ozonasi karbofuran tunggal tanpa karbon aktif pada, $C_{K_0} 4,5 \cdot 10^{-5}$ mol/L, dan pH 7,0 berbagai suhu	83
Gambar 4.19	Laju ozonasi karbofuran dalam campuran tanpa karbon aktif pada $C_{K_0} 4,5 \cdot 10^{-5}$ mol/L, dan pH 7,0 berbagai suhu	83
Gambar 4.20	Hubungan $\ln k'_K$ terhadap $1/T$ pada ozonasi tanpa karbon aktif karbofuran tunggal dan campuran	84
Gambar 4.21.	Laju ozonasi endosulfan tunggal dengan karbon aktif pada $C_{E_0} 4,9151 \times 10^{-5}$ mol/L, pH 7,0 berbagai suhu	86
Gambar 4.22.	Laju ozonasi endosulfan campuran dengan karbon aktif pada $C_{E_0} 4,9151 \times 10^{-5}$ mol/L, dan pH 7,0 dan berbagai suhu,	86
Gambar 4.23	Hubungan $\ln k'_E$ terhadap $1/T$ pada ozonasi endosulfan tunggal dan campuran dengan karbon aktif	87
Gambar 4.24	Laju ozonasi karbofuran tunggal dengan karbon aktif pada, $C_{K_0} 4,5 \cdot 10^{-5}$ mol/L, pH 7,0, dan berbagai suhu	89
Gambar 4.25	Laju ozonasi karbofuran campuran dengan karbon aktif pada $C_{K_0} 4,5 \cdot 10^{-5}$ mol/L, dan pH 7,0 dan berbagai suhu	89
Gambar 4.26	Hubungan $\ln k'$ terhadap $1/T$ pada ozonasi karbofuran tunggal dan campuran dengan karbon aktif	91
Gambar 4.27	Pengaruh interaksi campuran karbofuran-endosulfan terhadap laju degradasi karbofuran dengan proses hidrolisis dan ozonasi tanpa karbon aktif	92
Gambar 4.28.	Pengaruh interaksi campuran karbofuran-endosulfan terhadap laju degradasi endosulfan dengan proses hidrolisis dan ozonasi tanpa karbon aktif	93

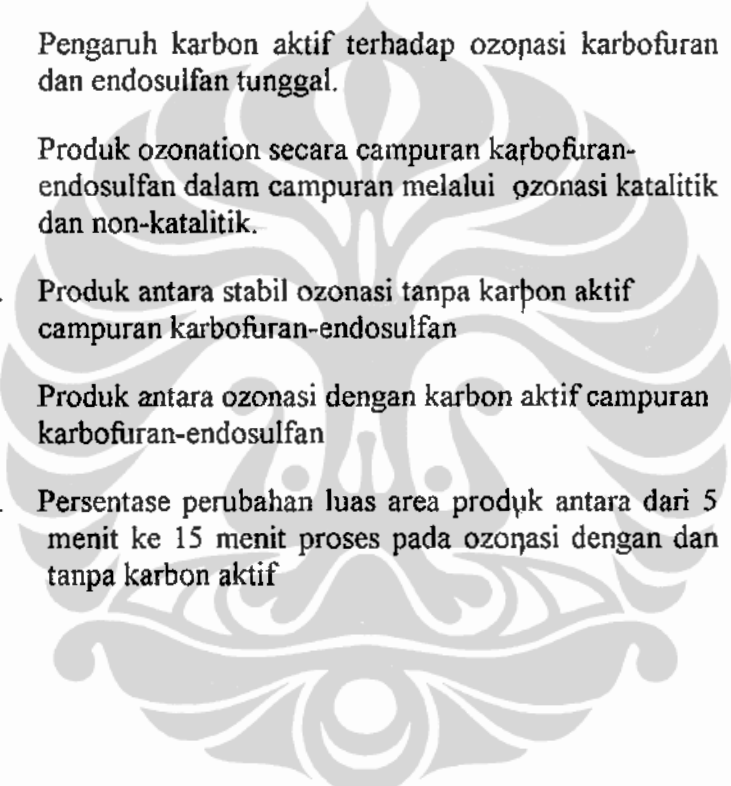
Gambar 4.29.	Pengaruh hidrolisis, adsorpsi, ozonasi dengan dan tanpa karbon aktif terhadap penyisihan endosulfan pada $C_{E0} \sim 5,6 \times 10^{-5}$ mol/L, pH 7	103
Skema 4.1.	Usulan alur degradasi karbofuran dalam campuran melalui ozonasi dengan dan tanpa karbon aktif	99
Skema 4.2.	Perkiraan mekanisme reaksi ozonasi endosulfan	77
Skema 4.3	Perkiraan mekanisme ozonasi karbofuran	94
Skema 4.4	Produk stabil hidrolisi, ozonasi dengan dan tanpa karbon aktif campuran karbofuran-endosulfan dari GC/MS	96
Skema 4.6	Perkiraan mekanisme degradasi karbofuran dalam campuran melalui ozonasi dengan dan tanpa karbon aktif	109
Skema 4.7	Perkiraan mekanisme degradasi endosulfan dalam campuran melalui ozonasi dengan dan tanpa karbon aktif	110



DAFTAR TABEL

	Halaman
Tabel 2.1. Sifat kimia dan fisika endosulfan	11
Tabel 2.2 Sifat kimia dan fisika karbofuran	16
Tabel 2.3. Hasil penelitian Benitez et al., 2002 degradasi karbofuran	19
Tabel 2.4 Sifat-sifat fisik dan kelarutan ozon	24
Tabel 2.5. Perbandingan laju dekomposisi ozonasi dalam air dengan katalis padat	32
Tabel 4.1. Tetapan laju hidrolisis dan persentase penyisihan karbofuran dan endosulfan pada suhu $29 \pm 1^\circ\text{C}$ dan berbagai pH	59
Tabel 4.2 Tetapan laju hidrolisis karbofuran dan endosulfan pada C_0 berbeda, pH 9,0 dan suhu $29 \pm 1^\circ\text{C}$	62
Tabel 4.3. Tetapan laju penyisihan endosulfan dengan proses ozonasi pada berbagai pH dan suhu $29 \pm 1^\circ\text{C}$	76
Tabel 4.4 Kondisi percobaan studi degradasi karbofuran dan endosulfan melalui ozonasi	80
Tabel 4.5 Tetapan laju ozonasi endosulfan tunggal dan campuran tanpa karbon aktif	76
Tabel 4.6 Evaluasi pengaruh suhu terhadap ozonasi endosulfan tanpa karbon aktif	82
Tabel 4.7 Tetapan laju ozonasi karbofuran tunggal dan campuran tanpa karbon aktif	82
Tabel 4.8. Evaluasi pengaruh suhu terhadap ozonasi karbofuran tanpa karbon aktif	85
Tabel 4.9 Tetapan laju ozonasi endosulfan tunggal dan campuran dengan karbon aktif	87
Tabel 4.10. Evaluasi pengaruh suhu terhadap ozonasi endosulfan dengan karbon aktif	88
Tabel 4.11 Tetapan laju ozonasi karbofuran tunggal dan campuran dengan karbon aktif	90

Tabel 4.12	Evaluasi pengaruh suhu terhadap ozonasi karbofuran dengan karbon aktif	86
Tabel 4.13	Evaluasi pengaruh campuran terhadap degradasi karbofuran dan endosulfan dengan proses ozonasi	98
Tabel 4.14	Pengaruh campuran karbofuran-endosulfan terhadap laju degradasi	99
Tabel 4.15	Nilai k dan E_a endosulfan dan karbofuran tunggal dengan pada pH 7 dan suhu 30°C melalui ozonasi dengan dan tanpa karbon aktif.	100
Tabel 4.16	Pengaruh karbon aktif terhadap ozonasi karbofuran dan endosulfan tunggal.	101
Tabel 4.17	Produk ozonasi secara campuran karbofuran-endosulfan dalam campuran melalui ozonasi katalitik dan non-katalitik.	105
Tabel 4.18.	Produk antara stabil ozonasi tanpa karbon aktif campuran karbofuran-endosulfan	111
Tabel 4.19	Produk antara ozonasi dengan karbon aktif campuran karbofuran-endosulfan	112
Tabel 4.20.	Persentase perubahan luas area produk antara dari 5 menit ke 15 menit proses pada ozonasi dengan dan tanpa karbon aktif	113



DAFTAR LAMPIRAN

	Halaman
Lampiran 1 : Persamaan laju hidrolisis karbofuran-endosulfan	L.1-1
Lampiran 2 : Persamaan laju degradasi karbofuran-endosulfan dengan ozonasi	L.2-1
Lampiran 3 : Pembuatan larutan dan preparasi sampel	L.3-1
Lampiran 4 : Spesifikasi karbon aktif dan GC Shimatsu 2010 dan GC/MS QP-2010	L.4-1
Lampiran 5 : Data hasil analisa sampel	L.5-1
Lampiran 6 : Lampiran fitting parameter	
6.1. Karbofuran dalam campuran ozonasi katalitik	
6.2. Endosulfan dalam campuran ozonasi katalitik.	
6.3. karbofuran tunggal dengan karbon aktif	
6.3. Tunggal katalitik endosulfan	

DAFTAR SINGKATAN

A	<i>aceton</i>
AA	<i>azelaic acid</i>
AC.	<i>azelaoyl chloride</i>
CF	<i>2,2-dimethyl-2,3-dihydro-benzofuran-7-ol</i> atau <i>Carbofuran fenol</i>
C	<i>karbofuran</i>
DM	<i>dikloro methane</i>
E	<i>endosulfan</i>
FAO	Food Agence Organization
HCH	<i>1,4,5,6,7,7-hexachlorobicyclo[2.2.1]-5-heptene-2</i> atau <i>endodiol</i>
HMB	<i>4-hydroxy-2-methoxy benzaldehyde</i>
US EPA	U.S. Environmental Protection Agency
MMPS	<i>methyl 4-methy-lphenylsulfoxide</i>
RCRA	Resource Conservation and Recovery Act
SDAE	<i>S-[2-(di methyl amino) ester]</i>
SARA	Superfund Amendmennts and Reauthorization Act
WHO	World Health Organization

DAFTAR ISTILAH DAN SIMBOL

Simbol	Keterangan	Dimensi
a_b	Luas permukaan gelembung	dm^2/dm^3 larutan
a_p	Luas permukaan luar partikel	dm^2/gr katalis
A	faktor tumbukan	
C	Kadar kontaminan	mol.L^{-1}
C_K	Kadar karbofura	mol/L
C_E	Kadar endosulfan	mol/L
C_i	Kadar gas pada interface	mol/dm^3
C_b	Kadar gelembung gas dalam larutan	mol/dm^3
C_b	Kadar gelembung gas dalam larutan	mol/dm^3
C_s	Kadar gelembung gas pada permukaan luar katalis	mol/dm^3
C_A	Kadar zat yang akan disisihkan	mol/m^3
d_p	Diameter partikel	Mm
D_{AB}	Difusifitas efektif	m^2/dtk
E_a	Energi aktivasi	J/mol atau kalori/mol)
$e^{-E/RT}$	Fraksi molekul yang bertumbukan dan bereaksi dengan energi minimum	
k_h	Konstanta laju reaksi hidrolisis	menit ⁻¹
k'_K	Tetapan laju degradasi karbofuran	menit ⁻¹
k'_E	Tetapan laju degradasi endosulfan	menit ⁻¹
k_b	Koefisien transfer masa absorpsi gas	dm/dtk
k_c	Koefisien transfer masa partikel	dm/dtk
k_r	konstanta laju reaksi spesifik	menit ⁻¹
k_c	koefisien transfer masa	m/detik
m	Kadar massa katalis	$\text{gr katalis}/\text{dm}^3$ larutan)
N	Luas permukaan padatan adsorben	mm^2
η	Efektif factor = 0 – 1	$\text{mol}/\text{gr.katalis.dtk}$

R	konstanta gas	8,314 J/mol.°K 1,987 kalori/mol °K
R_A	Tahanan laju reaksi secara keseluruhan	mol/dm ³ larutan. Dtk
$r_b = \frac{1}{k_b \cdot a_b}$	Tahanan absorpsi gas	dtk
$r_c = \frac{1}{k_c \cdot a_p}$	Tahanan transport ke permukaan katalis	gr katalis.dtk/dm ³
$r_r = \frac{1}{\eta \cdot k}$	Tahanan difusi dan reaksi dalam katalis	gr katalis.dtk/dm ³
$r_{cr} = r_c + r_r$	Tahanan kombinasi untuk difusi internal, reaksi dan difusi eksternal	gr katalis.dtk/dm ³
T	Suhu mutlak	°K
U	Kecepatan aliran	m/detik
V	viskositas kinematik	m ² /dtk

RINGKASAN

- A. Nama : Enjarlis
- B. Judul : Fenomena penyisihan campuran insektisida (karbofuran-endosulfan) dengan teknik ozonasi

Isi Ringkasan :

Pencemaran lingkungan perairan oleh residu pestisida terutama golongan organo-klorida sudah cukup lama terjadi dan melebihi baku mutu, terutama di daerah sentra pertanian. Baku mutu pestisida dalam air baku totalnya tidak boleh melebihi 0,01 ppm. Pestisida tersebut di lingkungan ditemukan dalam bentuk campuran. Oleh karena itu, pencemaran sumber air minum oleh pestisida harus ditanggulangi dan atau dicegah supaya tidak menimbulkan dampak yang serius. Untuk itu dilakukan penelitian tentang penyisihan pestisida campuran. Dalam penelitian ini digunakan campuran insektisida karbofuran-endosulfan sebagai model kontaminan untuk disisihkan melalui ozonasi. Dipilih proses ozonasi, karena ozon adalah oksidator kuat yang diharapkan mampu mendegradasi pestisida dengan cepat. Insektisida karbofuran ($C_{12}H_{15}NO_3$) dan endosulfan ($C_9Cl_6H_6O_3S$) oleh petani padi di Indonesia masih digunakan secara bergantian dalam rentang waktu yang singkat pada lahan yang sama. Pencemaran kedua jenis insektisida ini, akan meningkat manakala insektisida *carbosulfan*, *benfuracarb*, dan *furathiocarb* juga digunakan. Sementara itu, karbofuran dan endosulfan di lahan yang sama dapat membentuk organo-klorida yang lebih toksik.

Tujuan umum penelitian ini adalah mendegradasi karbofuran dan endosulfan dalam air, khususnya; (1) mengkaji pengaruh reaksi hidrolisis pada 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 pada laju degradasi karbofuran dan endosulfan dan (b) mengkaji peranan karbon aktif dalam degradasi karbofuran dan endosulfan.

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. Analisis pestisida yang bereaksi dan identifikasi produk antara proses ozonasi dilakukan menggunakan GC dan GC/MS.

Dari penelitian ini dapat disimpulkan, bahwa hidrolisis pengaruhnya cukup signifikan pada penyisihan karbofuran dan endosulfan, terutama pada Kadar dan pH insektisida yang semakin besar. Pada kadar insektisida yang lebih rendah ($\leq \sim 5,5 \times 10^{-5}$ mol/L) pengaruh hidrolisis terhadap laju degradasi insektisida relatif kecil sehingga dapat diabaikan. Oleh karena itu diperlukan teknologi ozonasi sebagai alternatif untuk mendegradasi insektisida dalam kadar rendah. Fenomena yang terjadi, bahwa selama ozonasi peran reaksi oksidasi oleh ozon jauh lebih besar dibandingkan dengan reaksi hidrolisis. Sementara itu, ozonasi campuran karbofuran-endosulfan dapat meningkatkan laju degradasi masing-masing insektisida dibandingkan ozonasi secara tunggal. Peningkatan laju degradasi masing-masing insektisida ini, terutama disebabkan adanya peran hidrolisis campuran karbofuran-endosulfan yang terjadi pada proses ozonasi.

Penambahan karbon aktif dalam ozonasi campuran karbofuran-endosulfan secara ketika dapat disimpulkan, bahwa adanya karbon aktif tidak memberikan pengaruh yang signifikan pada laju degradasi reaktan awal dibandingkan dengan peningkatan suhu. Namun demikian, karbon aktif dapat mempercepat pembentukan $\cdot\text{OH}$ yang berperan dalam mendegradasi lanjut produk antara menjadi produk antara yang lebih sederhana, bersifat polar dan mudah terdegradasi secara alamiah. 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.

BAB I

PENDAHULUAN

1.1. LATAR BELAKANG

Pencemaran lingkungan air, manusia, tanah dan biota air oleh residu pestisida golongan organo-klorida sudah lama terjadi dan kandungannya di alam melebihi baku mutu terutama di daerah pertanian Lembang dan Pengalengan Bandung Jawa Barat (Subyanningsih, 1993). Pemerintah sudah berupaya untuk mengurangi pencemaran salah satunya, dengan cara menetapkan baku mutu untuk air golongan III yaitu total kandungan pestisida dalam air tidak boleh melebihi 0,01 ppm (Kep.Gub. Ja-Bar No: 28 Tahun 2000) atau 0,018 ppm untuk pestisida golongan organo-klorida dan 0,1 ppm untuk golongan karbamat (PP.No: 20 tahun1990). Walaupun demikian, pencemaran pestisida masih berlangsung terus. Terbukti Burke *et al.*, (2003) menemukan Air Susu Ibu (ASI) wanita Indonesia di beberapa perkotaan dan pedesaan sudah tercemar oleh pestisida golongan organo-klorida (endosulfan). Beberapa sungai di pulau Jawa dan Sumatera yang melewati daerah pertanian juga sudah tercemar oleh pestisida golongan organo-klorida (SARPEDAL-KLH, 2003).

Kualitas sumber air minum penduduk harus tetap terjaga dari pencemar pestisida karena, residu pestisida dapat menurunkan kualitas hidup masyarakat terutama merusak generasi penerus dan menimbulkan penyakit karsinogenik. Oleh karena itu, pencemaran pestisida di lingkungan perairan harus dicegah dan atau ditanggulangi, mengingat dampak dan proses degradasi secara alamiah berlangsung lambat. Contohnya insektisida endosulfan (golongan organoklorida) di perairan memerlukan waktu 10–15 hari untuk degradasi dengan mikroba dan menghasilkan *endosulfan sulfat* yang bersifat lebih racun dari endosulfan (Verma *et al.*, 2006; Chopra dan Mahfous,1977; Martens,1976), secara aerob dan anerob memerlukan $t_{1/2}$ 336 jam dan 1.344 jam, dengan hidrolisis pada pH 7,0 perlu $t_{1/2}$ 218 jam (Gilliom,1999; Howard *et al.*, 1997; Hornsby dan Hemer, 1996). Sedangkan,

Karbofuran (golongan karbamat) memerlukan $t_{1/2}$ 22 hari untuk terurai secara aerobik dan 30 hari (pH 5,7, 25°C) secara anerob, $t_{1/2}$ 138 hari melalui foto oksidasi di tanah (pH 5,7 dan 25°C) (Ever, 2004; Gilliom, 1999).

Penggunaan pestisida sampai saat ini oleh petani masih terus berlangsung, dengan bermacam jenis pestisida, penggunaan secara bergantian, dan bahkan secara bersamaan. Perilaku petani dalam penggunaan pestisida seperti tersebut diatas adalah sangat mengkhawatirkan bagi kelangsungan hidup manusia, apalagi pemerintah kembali mencanangkan Indonesia berswasembada beras. Dengan demikian kebutuhan pestisida akan meningkat dan pencemaran lingkungan oleh pestisida semakin tidak dapat dihindari. Insektisida di lingkungan ditemukan dalam kadar sangat kecil (ppt atau ppb) tetapi bersifat sangat toksik dan mempunyai volume air dicemari sangat besar. Oleh karena itu residu pestisida sukar disisihkan. Beberapa proses dapat digunakan untuk menyisihkan pestisida yaitu; aerobik, anaerobik, adsorpsi, hidrolisis, foto oksidasi, oksidasi dengan ozon dan larutan Fenton) (Katsumata *et al.* 2005; Plese *et al.*, 2005; Yazgan dan Kinaci, 2004; Benitez *et al.*, 2002,2001; Gilliom, 1999; Howard *et al.*, 1997; Hornsby dan Hemer, 1996). Dari proses tersebut, dipilih proses ozonasi karena ozon merupakan oksidator kuat dan diharapkan mampu mendegradasi pestisida dengan cepat.

Karbofuran ($C_{12}H_{15}NO_3$) dan endosulfan ($C_9Cl_6H_6O_3S$) dipilih sebagai model kontaminan untuk didegradasi secara ozonasi. Pemilihan ini didasarkan, bahwa insektisida tersebut adalah golongan karbamat dan golongan organo-khlorida masih digunakan petani padi, walaupun sudah dilarang. Pencemaran air oleh kedua golongan insektisida ini akan bertambah, jika petani juga menggunakan insektisida *carbosulfan*, *benfuracarb*, dan *furathiocarb* (PT. Deltagro Mulia Sejati) karena insektisida tersebut di air terurai membentuk karbofuran (Plese *et al.*, 2005; Katsumata *et al.*, 2005). Kemudian, karbofuran dengan endosulfan atau dengan senyawa turunan khlor atau dengan ion khlor dapat membentuk senyawa organo-khlorida yang bersifat lebih sukar teruraikan, persisten dan toksik (Katsumata *et al.* 2005; Benitez *et al.* 2002, Gilliom, 1999). Disamping itu, penggunaan endosulfan perlu diwaspadai karena endosulfan

adalah bahan berbahaya dan beracun (B3) dan berdasarkan hasil konvensi di Stockholm (2007) endosulfan berpotensi sebagai *Pollutants Organic Persistent (POPs)*.

Ozonasi karbofuran dan endosulfan secara tunggal telah dilakukan Benitez *et al.*, (2001) dan Yazgan dan Kinaci, (2004), dengan persentase penyisihan karbofuran dan endosulfan sekitar 95%. Padahal, kenyataan di lingkungan atau di perairan insektisida tersebut dalam bentuk bercampur dengan insektisida lain dan mungkin terhidrolisis, serta bagaimana dengan produk antara yang dihasilkan dari proses ozonasi tersebut apakah karbofuran dan endosulfan terurai sempurna atau 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 melalui reaksi langsung oleh ozon dan tidak langsung oleh $\cdot\text{OH}$ yang dihasilkan dari 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; Song *et al.*, 2004; Rivas *et al.*, 2002; Beltran *et al.*, 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 untuk mendegradasi karbofuran dan endosulfan.

Indonesia beriklim tropis dengan suhu perairan berkisar antara 20-30°C dan pH mendekati netral, karena kegiatan di bidang pertanian dan industri sehingga kondisi pH perairan berubah menjadi antara 5 s/d 9. Berdasarkan hal

tersebut dan untuk mendekati kondisi lingkungan serta berdasarkan kelarutan ozon dalam air, maka digunakan kondisi suhu dan pH tersebut untuk degradasi karbofuran dan endosulfan. Penggunaan karbon aktif berasal dari sumber daya alam Indonesian disamping memanfaatkan sumber daya alam sendiri juga untuk memudahkan dalam memperoleh karbon aktif tersebut.

1.2. RUMUSAN MASALAH

Berdasarkan latar belakang, maka dapat dirumuskan beberapa masalah sebagai berikut:

1. Penguraian organo-klorida dan karboamat secara alamiah di lingkungan perairan melalui proses hidrolisis dan oksidasi berlangsung lama dan menghasilkan metabolit yang bersifat lebih toksik.
2. Oksidasi dengan ozon pada penyisihan karbofuran dan atau endosulfan dapat diterapkan. Namun, beberapa hal yang berhubungan dengan fenomena reaksi degradasi, baik yang terkait dengan hidrolisis ataupun selama ozonasi karbofuran dan endosulfan berlangsung baik secara tunggal maupun campuran perlu dipelajari secara lebih mendalam.
3. Kenyataan yang ada di lingkungan perairan, bahwa residu pestisida ditemukan dalam bentuk campuran dengan residu pestisida lain bahkan dengan kontaminan organik lainnya. Jika demikian bagaimana dampaknya pada degradasi masing-masing insektisida.
4. Kombinasi proses ozonasi dengan karbon aktif yang berkaitan degradasi campuran karbofuran-endosulfan perlu dilakukan untuk meningkatkan efektifitas ozon dalam pendegradasian karbofuran dan endosulfan. Hasil ozonasi konvensional dapat saja membentuk senyawa yang lebih toksik.

1.3. TUJUAN PENELITIAN

Berdasarkan permasalahan di atas, maka tujuan penelitian ini adalah mendegradasi karbofuran dan endosulfan khususnya untuk:

1. Mengkaji pengaruh reaksi hidrolisis pada 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 pada degradasi karbofuran serta endosulfan.
 - b. Mengungkap peran karbon aktif dalam degradasi karbofuran dan endosulfan.

1.4. BATASAN MASALAH

Lingkup penelitian meliputi hal berikut:

- a. Pestisida yang diteliti adalah insektisida golongan karbamat (karbofuran) dan golongan organoklorida (endosulfan) dalam air.
- b. Penelitian dilakukan pada kondisi pH dan suhu mendekati keadaan lingkungan perairan di Indonesia yaitu pH 5,0; 7,0 dan 9,0 serta suhu 20°C, 25°C dan 30°C.

1.5. HIPOTESIS

1. Hidrolisis karbofuran dan endosulfan baik tunggal maupun dalam campuran mempengaruhi laju degradasi masing-masing insektisida.
2. Interaksi antara karbofuran-endosulfan dalam campuran meningkatkan laju degradasi masing-masing karbofuran dan endosulfan melalui ozonasi, dengan dan tanpa karbon aktif.
3. Karbon aktif meningkatkan efektivitas proses ozonasi karbofuran dan endosulfan terutama karena sifatnya sebagai adsorben.

BAB II.

LANDASAN TEORI

Pestisida adalah biosida untuk jasad pengganggu sasaran, manusia dan jasad lainnya seperti biota air. Penggunaan pestisida yang tidak dikontrol dapat mencemari dan membahayakan atau merusak lingkungan. Pencemaran lingkungan oleh pestisida dapat dihindari jika dilakukan pengelolaan dan pengolahan secara benar dan tepat. Proses pengolahan yang dapat mengurangi residu pestisida di perairan diantaranya adalah hidrolisis dan ozonasi. Sebelum dijelaskan aspek dan proses-proses tersebut, terlebih dahulu dijelaskan penggolongan dan perilaku pestisida di lingkungan.

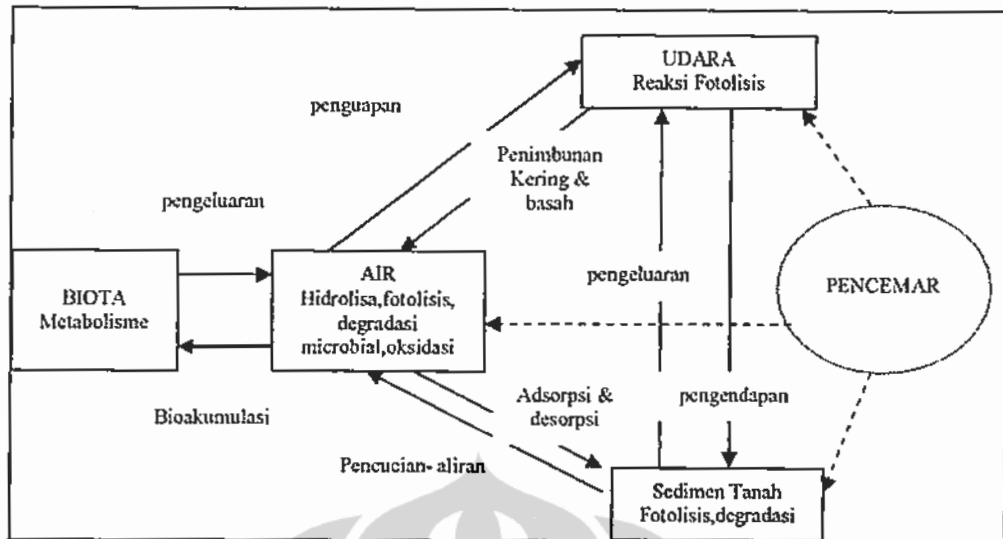
2. 1. PESTISIDA

Pestisida dapat dikelompokkan berdasarkan sasaran yang hendak dimusnahkan diantaranya insektisida, herbisida, dan fungisida (Tarumingkeng, 1992). Endosulfan dan karbofuran masing-masing termasuk insektisida golongan organo-khlorida dan golongan karbamat. Insektisida golongan organo-khlorida disebut juga hidrokarbon khlorida, insektisida khlorida atau khlorida sintetis. Insektisida golongan ini sukar diuraikan, berpengaruh pada sistem syaraf pusat, dan metabolitnya larut, dan tersimpan di jaringan lemak. Gejala-gejala keracunan organo-khlorida seperti badan gemetar dan perut mual tidak dengan cepat diketahui. Beberapa insektisida termasuk golongan ini seperti khlordan, heptaklor, aldrin, endosulfan (thiodan), chlodecone (kepon), dieldrin, dan endrin (Sudarmo, 1991). Insektisida golongan karbamat adalah senyawa bersifat sistemik pada tanaman dan mudah terurai di lingkungan. Insektisida yang termasuk golongan ini yaitu: *carbofuran*, *carbosulfan*, *benfuracarb*, *benzosulfon*, *furathiocarb*, dan lainnya.

2.1.1. Transformasi pestisida di lingkungan

Pencemar organik dalam air permukaan ditemukan 2 - 10 mg/liter (Langlais *et al.*, 1991). Pencemar tersebut di atmosfer, hidrosfer, litosfer, dan biosfer dapat mengalami transformasi dan menghasilkan lebih dari satu struktur kimia baru melalui beberapa jalur atau secara bersamaan seperti pada Gambar 2.1. Molekul hasil transformasi dapat berukuran lebih besar, sukar terdegradasi dan bersifat lebih toksik dari molekul awal. Pestisida golongan organoklorida umumnya mengalami hal tersebut, jika terdegradasi produknya lebih persisten dan terakumulasi dalam endapan. Pestisida yang mengalami degradasi secara sempurna akan mengalami mineralisasi, membentuk senyawa anorganik seperti air, karbon dioksida, N_2 , NO_3^- , PO_4^{3-} , dan ion klorida (Gilliom *et al.*, 1999; McNab dan Narasimhan, 1994).

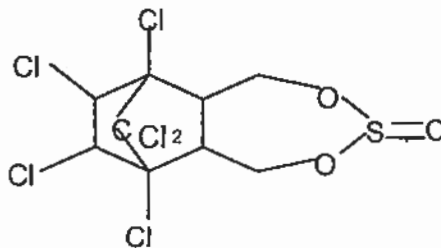
Reaksi transformasi yang terjadi di lingkungan meliputi; hidrolisis, redoks, fotokimia, dan biotransformasi (Gilliom *et al.*, 1999 dan Conell and Miller, 1995). Reaksi oksidasi dan reduksi terjadi karena adanya substansi yang mentransfer elektron misalnya bahan kimia, atau fotokimia-biologi. Reaksi fotokimia terjadi karena dipicu oleh radiasi cahaya matahari dan penyerapan radiasi panjang gelombang tertentu. Biotransformasi terjadi karena aktivitas mikroorganisme dan enzim (biodegradasi).



Gambar 2.1 Proses pengangkutan dan perubahan bentuk pencemar (Sumber: Haque *et al.*, 1980 dalam Connell dan Miller, 1995)

2.1 2. Insektisida endosulfan ($C_9Cl_6H_6O_3S$)

Endosulfan (*6,7,8,9,10,10-heksakloro-1,5,5a,6,9,9a-heksahidro-6,9-metano-2,4,3-benzodioxatipin 3-oksida*) adalah insektisida yang banyak digunakan pada tanaman padi, jagung, kopi, tembakau, tomat, jeruk, dan teh (Gilliom *et al.*, 1999) selama lebih dari tiga dekade. Endosulfan teknis terdiri atas campuran isomer α -endosulfan (3α , $5a\beta$, 6α , $9\alpha,9a\beta$) sebanyak 64 -67% dan β -endosulfan (3α , $5a\beta$, 6β , $9\beta,9a\alpha$) sebanyak 29-32%, bersifat mudah menguap dan lebih beracun (Lee *et al.*, 2006 dan Siddique *et al.*, 2003). Endosulfan di pasaran dikenal dengan nama thiodan[®], cyklodan[®], beosit[®] dalam bentuk emulsi 500g/l, bubuk basah 25%, debu 2% sampai 4% serta butiran 5% dan 10%.



Gambar 2. 2. Struktur molekul endosulfan

SK Menteri RI. No.473/KPTS/TP.270/6/96 melarang penggunaan dan peredaran endosulfan dan juga World Health Organization (WHO) melarang adanya endosulfan dalam air minum. EPA-SARA dan EPA-RCRA menyatakan endosulfan sebagai substansi sangat berbahaya dan beracun (B2) dengan kategori I (*highly Acutely toxic*) (US EPA, 2000) dan hasil konvensi di Stockholm (2007) merekomendasikan endosulfan sebagai *Pollutants Organic Persistent (POPs)* karena mencemari lingkungan secara global.

Manusia dapat terpapar oleh endosulfan melalui udara yang terhirup atau terserap oleh kulit, makanan dan minuman yang sudah tercemar oleh endosulfan. Pemaparan endosulfan pada dosis tinggi mengakibatkan badan gemetar dan bahkan kematian. Pemaparan endosulfan pada dosis rendah, dalam waktu tidak tertentu dapat menurunkan sistem kekebalan tubuh, kerusakan hati, ginjal, testes pada pria dan kerusakan janin pada ibu hamil. EPA merekomendasikan kandungan endosulfan dalam makanan tidak boleh melebihi 0,1 ppm dan di ruang kerja endosulfan dibatasi sampai 0,1 mg/m³ untuk 8 jam hari kerja (EPA, 2000).

2.1.2.1. Sifat fisika- kimia endosulfan

Endosulfan bersifat persisten dengan waktu tinggal di lingkungan 5-8 bulan (Wong, 1997). Endosulfan murni berupa kristal putih, sedangkan endosulfan teknis berupa kristal coklat, berbau terpen dan sensitif pada udara lembab dan kondisi basa. Beberapa sifat kimia dan fisika endosulfan disajikan pada Tabel 2.1.

Tabel 2. 1. Sifat kimia-fisika endosulfan

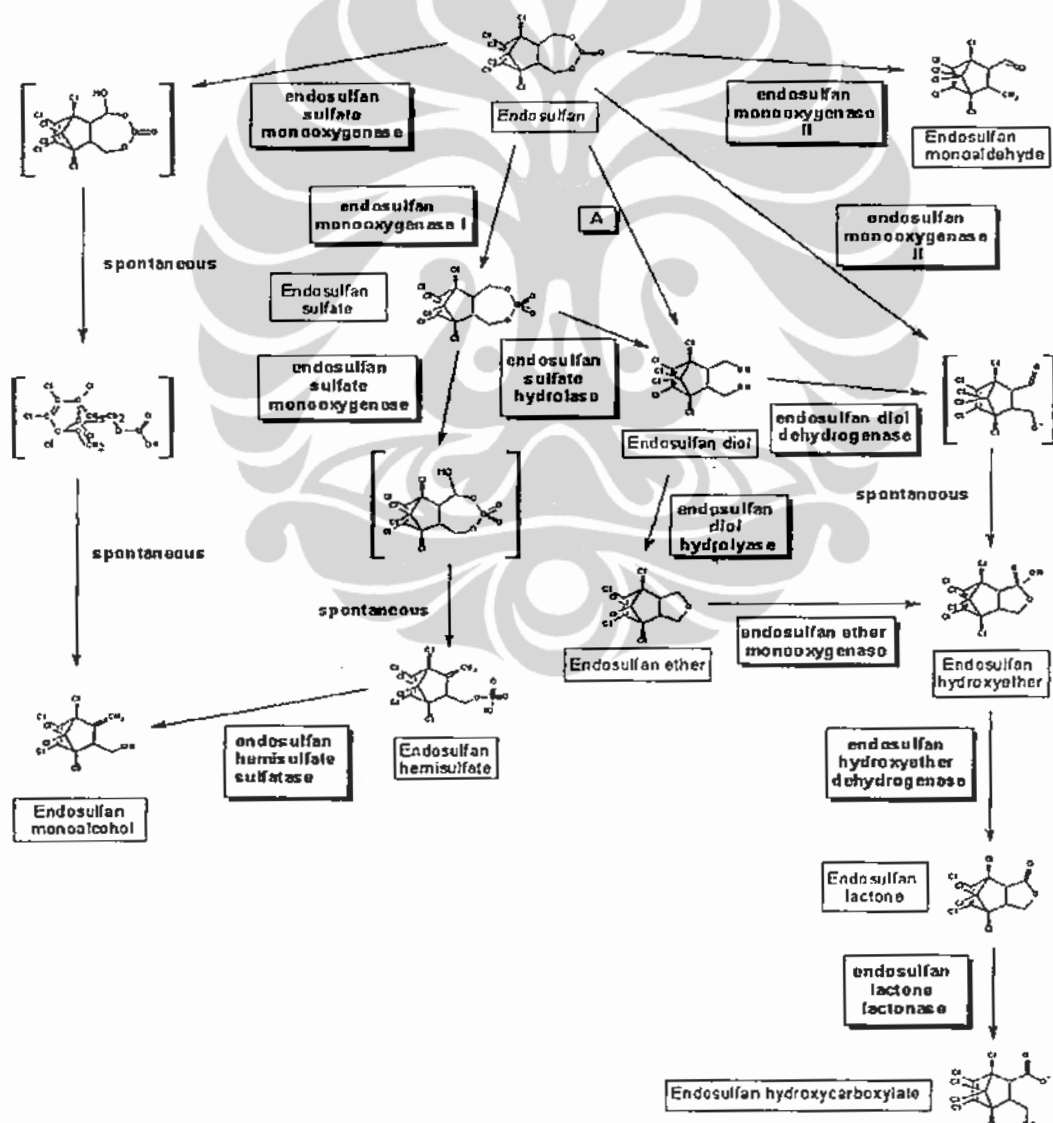
Berat molekul	406,9
Rumus Molekul	C ₉ Cl ₆ H ₆ O ₃ S
Kelarutan dalam air	0,33 ppm (22°C)
Koefisien sorpsi organik karbon tanah (K _{oc})	3000 – 20.000
Titik leleh	164°C-165°C
Tekanan Uap	8,3.10 ⁻⁴ Pa (25°C, 2:1 camp. α- dan β-isomer)
Koefisien partisi oktanol-air (logK _{ow})	α 4,74; β4,79 (pada pH 5)
Waktu paruh hidrolisis (jam)	218 (pH 7,0, 25°C) 4,5 (pH 9,0, 25°C)
Waktu paruh hidrolisis dalam larutan asam (jam)	218,4 (α-endosulfan, pH 5,0, 25°C) 187,2 (β-endosulfan, pH 5,0, 25°C)
Waktu paruh hidrolisis dalam larutan basa (jam)	6,7 (α-endosulfan, pH 9,0, 25°C) 4,5 (β-endosulfan, pH 9,0, 25°C)
Waktu paruh hidrolisis dalam larutan netral (jam)	218 (α -endosulfan, pH 7,0, 25°C) 187 (β-endosulfan, pH 7,0, 25°C)
Waktu paruh degradasi aerobic (jam)	336 (sampel air), dan 48 (dalam sample tanah)
Waktu paruh degradasi anaerobic (jam)	1344
Waktu paruh fotooksidasi di udara (jam)	28,8 (fasa uap, reaksi dengan OH ^o)

Sumber: Gilliom *et al.*, (1999); Howard *et al.*, (1997); Hornsby dan Hemer., (1996)

2.1.2.2. Degradasi endosulfan

Endosulfan stabil di bawah sinar matahari, terurai melalui reaksi oksidasi dan radiasi sinar UV (Gilliom *et al.*, 1999). Degradasi endosulfan oleh mikroba rata-rata berlangsung 10-15 hari dan menghasilkan beberapa metabolit yaitu: *endosulfan sulfat*, *endosulfan diol*, *endosulfan eter*, *endosulfan hidroksi eter*, *endosulfan lacton* (Verma *et al.*, 2006; Chopra dan Mahfous, 1977; Martens, 1976). Beberapa mikroba dapat mendegradasi endosulfan yaitu; fungi tanah yang menghasilkan *endosulfan sulfat* yang bersifat lebih toksik dari endosulfan (Martens, 1976 dan Stewart dan Cairns, 1974), bakteri *Klebsiella pneumoniae* memerlukan waktu 10 hari untuk degradasi endosulfan (Kwon *et al.*, 2005), *Fusarium ventricosum* perlu waktu 15 hari untuk mendegradasi *beta dan alpha endosulfan* sebesar 78,5-82,2% (Siddique *et al.*, 2003), bakteri *Rhodococcus MTCC 6716* yang berasal dari *microflora* mampu mendegradasi endosulfan sebesar 92,58% selama 15 hari (Verma *et al.*, 2006). *Aspergillus niger* diperkirakan mampu mendegradasi endosulfan secara sempurna dengan inkubasi 12 hari (Tejomyee *et al.*, 2007).

Degradasi endosulfan diawali oleh desulfurisasi dan meninggalkan klor. Endosulfan terhidrolisis secara spontan pada kondisi alkali (reaksi 2.1) menghasilkan *endodiol* (Sutherland *et al.*, 2002). *Endodiol* dapat diuraikan menjadi *endosulfan eter* sebanyak 40-93% oleh bakteri *Pseudomonas spinosa*, *P. aeruginosa*, and *Burkholderia cepacia* (Hussain *et al.*, 2007) atau menjadi *endosulfan hidroksi eter* oleh *Anabaena sp. PCC 7120* (Lee *et al.*, 2006). Lebih lanjut *endodiol* terurai membentuk *endosulfan lactone* oleh *co-culture Bacillus* (Awasthi *et al.*, 2003). Sementara itu, endosulfan lactone mengalami hidrolisis dan menghasilkan *endosulfan hidroksi karboksilat* (Walse *et al.*, 2003). Alur degradasi endosulfan oleh microbial di sajikan pada Gambar 2.2.

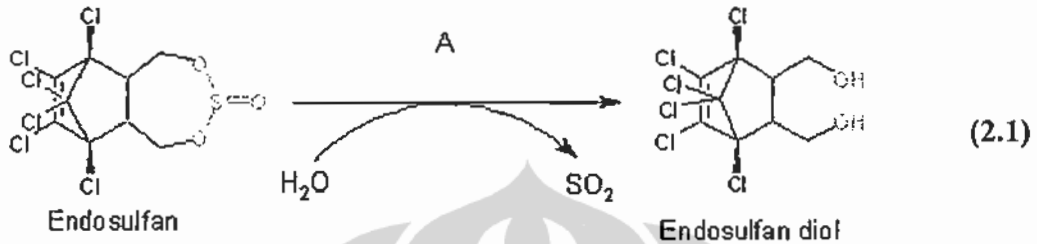


Gambar 2.3 Alur degradasi endosulfan oleh mikroba.

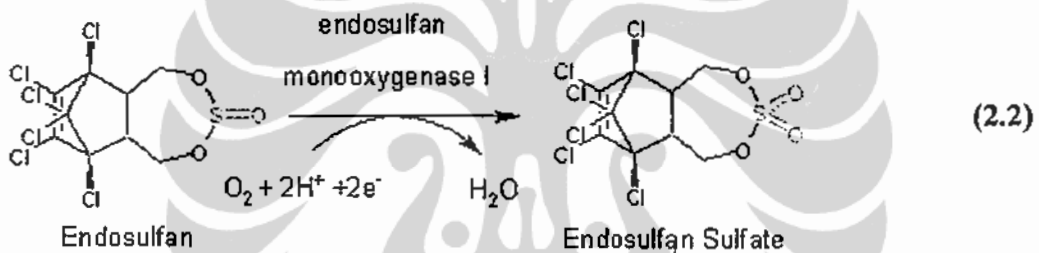
Enjarlis (2008), Fenomena penyisihan campuran insektisida (karbofuran-endosulfan) dengan teknik ozonasi,

Reaksi hidrolisis endosulfan pada kondisi alkalis dan hidrolisis endosulfan di alam dengan adanya mikroba dapat dilihat pada persamaan (2.1) dan (2.2) (Kumar *et al.*, 2007 dan Sutherland *et al.*, 2002) sebagai berikut :

Hidrolisis endosulfan dalam kondisi alkalis:



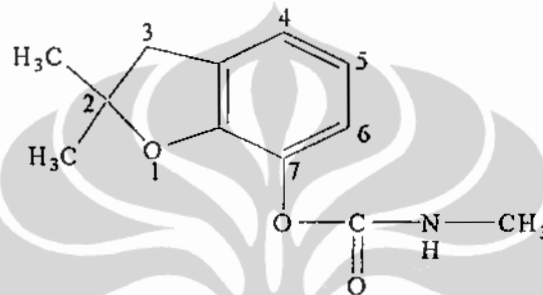
Hidrolisis endosulfan di alam dengan adanya mikroba:



Penyisihan endosulfan melalui adsorpsi pada arang kayu dan karbon slurry cukup signifikan (Sudhakar dan Dikshit, 1999). Ozonasi endosulfan dalam semi-batch reactor dilakukan oleh Yazgan dan C. Kinaci (2004), Mereka mempelajari efek pH, temperatur, dan dosis ozon. Hasil penelitian tersebut menyatakan peningkatan dosis ozon dan turunnya pH dapat meningkatkan laju oksidasi endosulfan. Maksimum 97% β -endosulfan dan 94% α -endosulfan dapat tersisihkan dengan dosis ozon sebesar 16-mg/min, pada pH 4 selama 60 menit.

2.1.2. Insektisida karbofuran ($C_{12}H_{15}NO_3$)

Karbofuran (*2,3-dihidro-2, 2-dimetil-7 benzofuranil metil karbamat*) adalah metabolit dari *karbosulfan*, *benfuracarb* dan *furathiocarb* yang digunakan dalam pertanian (Katsumata *et al.*, 2005; Plese *et al.*, 2005). Karbofuran insektisida sistemik akarisida, digunakan pada tanaman padi dan jagung dengan batas maksimum residu (BMR) masing-masing 0,2 dan 0,1 ppm (Turner dan Caro, 1973)



Gambar 2.4. Struktur molekul karbofuran

Karbofuran menurut EPA-SARA bersifat sangat toksik dan berbahaya bagi biota air, kumbang madu, dan burung (Ever, 2004). Karbofuran dapat bereaksi dengan klor atau turunan klor membentuk senyawa organo-klorida (Plese *et al.*, 2005; Benitez *et al.*, 2001). Di pasaran karbofuran dikenal dengan nama komersil Furadan^R dalam bentuk butiran, serbuk basah, dan cairan dengan kadar minimal 95% karbofuran (FAO/WHO, 1977). Karbofuran tidak dibolehkan ada dalam air minum melebihi dari 0.04 mgL^{-1} (Extoxnet, 2000 dan FAO/WHO.1985).

2.1.2.1. Sifat kimia- fisika karbofuran

Karbofuran murni berbentuk kristal putih, tidak korosif, stabil dalam kondisi netral, asam, dan suhu rendah (Gilliom *et al.*, 1999; Health dan Wealfare Canada, 1991; FAO/WHO, 1985). Karbofuran bersifat persisten dalam padi (Seiber *et al.*, 1978), sedangkan persistensi karbofuran di dalam tanah sangat tergantung pada pH, tipe tanah, suhu, kandungan uap air dan populasi mikroba. Berdasarkan sifat fisika dan kimia, aplikasi karbofuran berpotensi mencemari

danau, sungai, air tanah, dan air permukaan. Sifat kimia dan fisika karbofuran disajikan pada Tabel 2.2.

Tabel 2. 2 Sifat fisika-kimia karbofuran

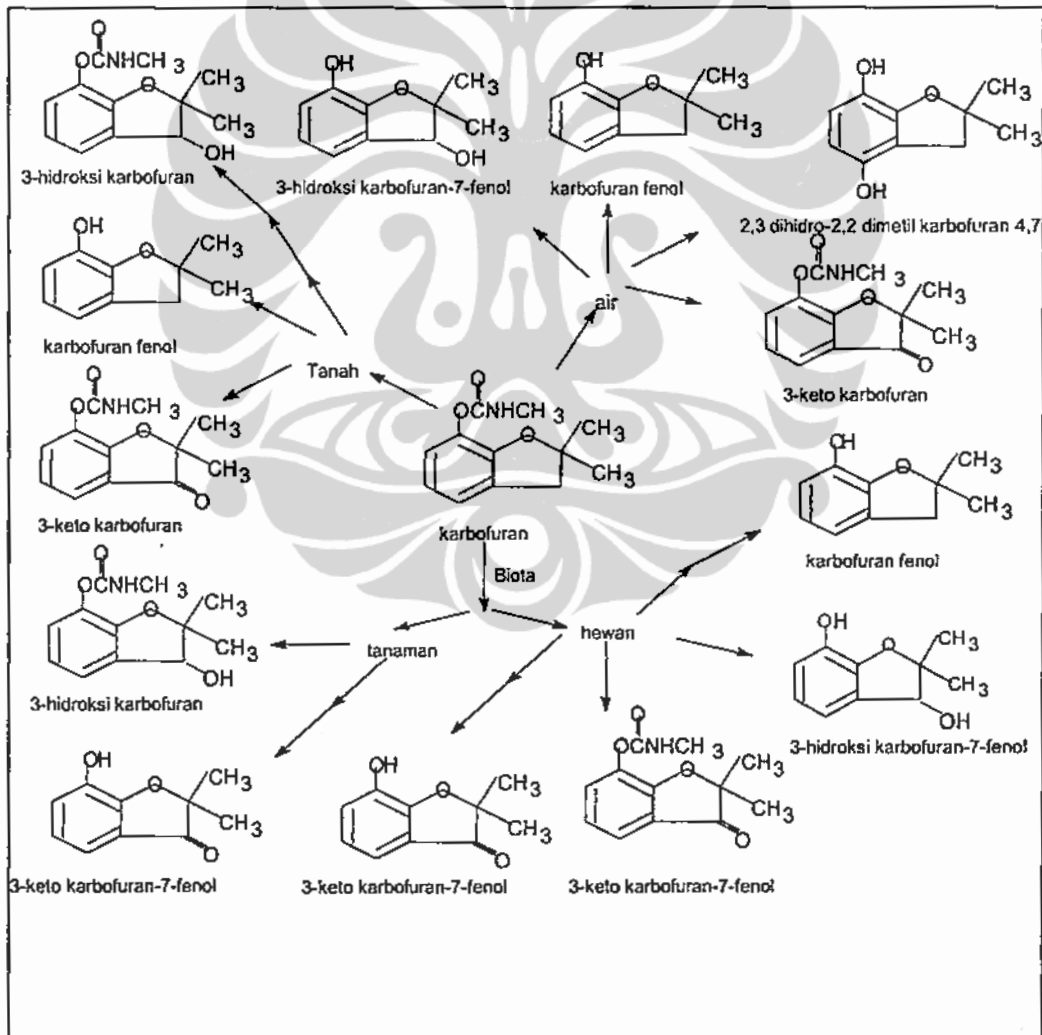
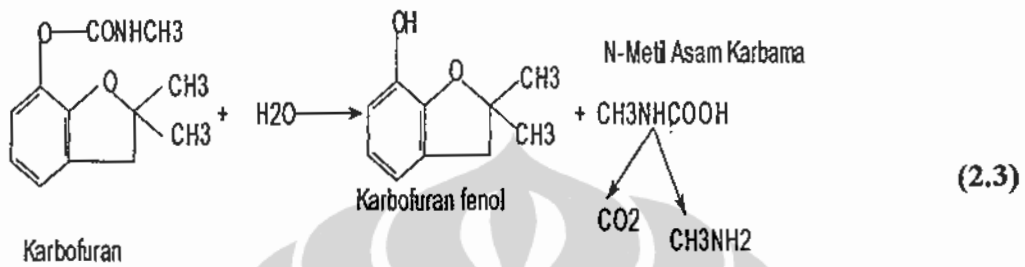
Berat molekul	221,3
Rumus molekul	$C_{12}H_{15}NO_3$
Kelarutan dalam air	320 ppm (20°C)
Tekanan uap	$3,1 \cdot 10^{-3}$ Pa (20°C)
Titik leleh	150-152°C
Koefisien sorpsi organik karbon tanah (K_{oc})	22
Koefisien partisi oktanol-air ($\log K_{ow}$)	1,52
Waktu paruh hidrolisis (hari)	27,7 (pH 7,0, 25°C) 2,73 (pH 8, 25°C) 0,54 (pH 9,0, 25°C) 67 menit (pH 9,5, 37,5°C)
Waktu paruh degradasi aerobik (hari)	22 (pH 5,7, 25°C, 2,1% organik karbon, kelembaban 21%)
Waktu paruh degradasi anaerobik (hari)	30 (pH 5,7, 25°C, 2,1% organik karbon, kelembaban 21%)
Waktu paruh fotooksidasi di air (hari)	$7,95 \cdot 10^3$ (pH 7, 28°C)
Waktu paruh fotooksidasi di tanah (hari)	138 (pH 5,7, 25°C, 2,1% organik karbon, kelembaban 21%)

Sumber: Ever (2004); Gilliom *et al.*, (1999); Extoxnet (1996)

2.1.2.2. Degradasi karbofuran

Karbofuran dalam air dapat disisihkan melalui reaksi hidrolisis, degradasi oleh mikroba, foto katalitik dan ozonasi. Hidrolisis karbofuran pada suhu 25°C dan pH 6, 7 dan 8 memerlukan waktu paruh ($t_{1/2}$) berturut-turut 690 hari, 8 dan 1 minggu (Health and Welfare Canada, 1991). Karbofuran di alam terhidrolisis menghasilkan karbofuran fenol (*2,2-dimetil-2,3-dihidro-1-benzofura-7-ol*), ketokarbofuran (*2,2-dimetil-3-oxo-2,3-dihidro-1-benzofuran-6-il metilkarbamat*) (Gilliom *et al.*, 1999) dan senyawa organo-klorida melalui reaksi substitusi dengan klor yang terdapat di perairan (Katsumata, 2005 dan Benitez, 2002). Laju hidrolisis karbofuran meningkat dengan naiknya pH (Siddaramappa *et al.*, 1979) dan dapat diambil kembali sebanyak 80-95% setelah diaplikasikan pada pH 3,0 selama 6 jam (25°C) dan 65 % setelah diaplikasikan selama 1 jam pada pH 10. Metabolit utama hasil degradasi karbofuran dengan proses fotolisis dan oksidasi

adalah 3-ketokarbofuran (2,2-dimetil-3-oxo-2,3-dihidro-1-benzofuran-6-yl) karbofuran fenol, 3-ketokarbofuran-phenol (7-hydroxy 2,2-dimethyl-1-benzofuran-3(2H)-one) (Siddaramappa *et al.*, 1979). Kehadiran karbofuran di lingkungan dapat di lihat pada Gambar 2.5 dan reaksi hidrolisis karbofuran dinyatakan sebagai berikut :



Gambar 2.5. Kehadiran karbofuran di dalam air, tanah, dan biota (Evert, 2004)

Karbofuran terdegradasi secara anaerob dalam reaktor batch dengan kadar awal 0 to 270.73 mg/L selama 8-13 hari, dengan efisiensi penyisihan COD sebesar 76-88% dan produk antara *3-keto karbofuran* (Madhubabu *et al.*, 2007). Mineralisasi karbofuran oleh bakteri *Arthrobacter sp* dapat terjadi selama 72-120 jam inkubasi (Ramanand *et al.*, 1988).

Degradasi karbofuran dengan Anodic Fenton memerlukan energi aktivasi sebesar 7.66 kJ mol^{-1} (Qiquan and Ann, 2003) dan dengan foto sensitif methylene blue (MB) karbofuran dapat disisihkan sebesar 69,9% dengan produk antara: *karbofuran phenol*, *3-hydroxy karbofuran phenol* (Kuo *et al.*, 2006). Degradasi karbofuran dengan Fe(III) kompleks sebagai katalis pada foto katalisis sangat dipengaruhi oleh pH dan kadar Fe(III), diperoleh konstanta laju reaksi sebesar $1,6 \cdot 10^{-3} \text{ detik}^{-1}$ pada reaksi orde satu dan penyisihan TOC sebesar 70% setelah 25 jam proses. Produk antara dari proses tersebut terdiri dari: *2,2-dimetil-2,3-dihidro-benzofuran-7-ol*, *7-hidroksi-2,2-dimetil-benzofuran-3*, *2,2-dimetil-2,3-dihidro-benzofuran-3,7-diol* dan *3-hidroksi-2-metoksi-benzaldehid* (Katsumata *et al.*, 2005).

Degradasi karbofuran dengan O_3/UV lebih baik dibandingkan dengan oksidasi secara langsung dengan UV, O_3 dan UV saja, atau dengan $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$, $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fenton}$, dan $\text{UV}/\text{reagen Fenton}$ (Lau *et al.*, 2007) dengan persentase degradasi karbofuran sebesar 24% dan pH berpengaruh secara linear pada kecepatan degradasi karbofuran baik dengan UV, O_3 maupun UV/O_3 proses. Sementara itu Benitez *et al.*, (2002) juga melakukan degradasi karbofuran dengan O_3 , UV, UV/O_3 , $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$, $\text{H}_2\text{O}_2/\text{reagen Fenton}$ dan $\text{UV} + \text{Reagen Fenton} + \text{H}_2\text{O}_2$ dapat dilihat pada Tabel 2.3.

Tabel 2.3. Hasil penelitian Benitez *et al.*, 2002 degradasi karbofuran

No	Peneliti	reaktan	Kondisi	Hasil
1	Benitez. <i>et al.</i> , 2001 Departamento de Ingenieria Quimica y Energetica.	Ozon	<ul style="list-style-type: none"> • Batch Reaktor, • $[P] = 4,52 \cdot 10^{-4}$ M dan pH 2,0 • Suhu : 10, 20, dan 40 °C), tekanan parsial gas O_3 (0,265 dan 0,086 kPa) • $P + O_3 \rightarrow P_{oxid}$ • $dC_p/dt = k_o \cdot C_p$ 	<ul style="list-style-type: none"> • Memerlukan $\pm 3,0$ mol O_3 per mol karbofuran • Semakin naik suhu operasi (10,20, dan 40 °C), laju reaksi semakin cepat. • Nilai k_o pada suhu 10, 20 dan 40°C masing-masing yaitu 5,1; 7,3; 8,0. $10^{-1} S^{-1}$ • Tekanan parsial gas masuk semakin besar pada suhu tetap maka laju reaksi semakin besar dengan $k_o = 5,1 \times 10^{-4}$ (pH 2,0) dan $19,5 \times 10^{-1} S^{-1}$ (pH 9,0)
2	Benitez. <i>et al.</i> , 2001 Departamento de Ingenieria Quimica y Energetica.	UV	<ul style="list-style-type: none"> • Batch Reaktor, • pH tetap= 3,0, • $[P] = 4,52 \cdot 10^{-4}$ M dan suhu 20°C • $P + h\nu \rightarrow P_{oxid}$ • $\ln C_{p0}/C_p = k_p \cdot t$ 	<ul style="list-style-type: none"> • $k_p = 3,3 \cdot 10^{-4} S^{-1}$ • Laju reaksi lebih kecil dibandingkan menggunakan O_3.
3	Benitez. <i>et al.</i> , 2001 Departamento de Ingenieria Quimica y Energetica.	Ozon + UV	<ul style="list-style-type: none"> • Batch Reaktor, • $[P]$ dan pH 2,0, suhu 20°C, tekanan parsial gas O_3 0,087 kPa • $O_3 + h\nu \rightarrow H_2O_2$ • $H_2O_2 + h\nu \rightarrow 2OH^\cdot$ • $P + 2OH^\cdot \rightarrow P_{oxid}$ 	<ul style="list-style-type: none"> • Laju penyisihan lebih besar dibandingkan dengan menggunakan Ozon dan UV saja . • $k_{O3UV} = 22,8 \cdot 10^{-4} S^{-1}$
4	Benitez. <i>et al.</i> , 2001 Departamento de Ingenieria Quimica y Energetica.	UV + H_2O_2	<ul style="list-style-type: none"> • Batch Reaktor • $[P]$ dan pH tetap • $[H_2O_2] = 5$ dan $50 \cdot 10^4 M$ • $H_2O_2 + h\nu \rightarrow 2OH^\cdot$ • $P + 2OH^\cdot \rightarrow P_{oxid}$ 	<ul style="list-style-type: none"> • $k_t = 7,1 \cdot 10^{-4} S^{-1}$ pada $[H_2O_2] = 5 \cdot 10^4 M$ • $k_t = 43,5 \cdot 10^{-4} S^{-1}$ pada $[H_2O_2] = 50 \cdot 10^4 M$ • Semakin besar $[H_2O_2]$, laju reaksi semakin besar. • Laju degradasi lebih besar dari dibandingkan menggunakan O_3/UV
5	Benitez. <i>et al.</i> , 2001 Departamento de Ingenieria Quimica y Energetica.	H_2O_2 + Reagen Fenton	<ul style="list-style-type: none"> • Batch Reaktor • $[P]$ dan pH tetap • $[H_2O_2] = 5 \cdot 10^4 M$ dan $[Fe^{2+}] = 0,5 \cdot 10^4 M$ • $[H_2O_2] = 50 \cdot 10^4 M$ dan $[Fe^{2+}] = 5 \cdot 10^4 M$ • $H_2O_2 + Fe^{+2} \rightarrow Fe^{+3} + OH^\cdot + OH^\cdot$ • $P + 2OH^\cdot \rightarrow P_{oxid}$ 	<ul style="list-style-type: none"> • $k_f = 0,4 \cdot 10^{-4} S^{-1}$ pada $[H_2O_2] = 0,5 \cdot 10^4 M$ • $k_f = 1,7 \cdot 10^{-4} S^{-1}$ pada $[H_2O_2] = 50 \cdot 10^4 M$ • Laju reaksi lebih kecil dibandingkan menggunakan O_3.
6	Benitez. <i>et al.</i> , 2001. Departamento de Ingenieria Quimica y Energetica. Universidad de Extremadura.	UV + Reagen Venton H_2O_2	<ul style="list-style-type: none"> • Batch Reaktor $[P]$ dan pH tetap • $[H_2O_2] = 5 \cdot 10^4 M$ dan $[Fe^{2+}] = 0,5 \cdot 10^4 M$ • $[H_2O_2] = 5 \cdot 10^4 M$ dan $[Fe^{2+}] = 0,5 \cdot 10^4 M$ 	<ul style="list-style-type: none"> • $k_f = 20,4 \cdot 10^{-4} S^{-1}$ pada $[H_2O_2] = 0,5 \cdot 10^4 M$ • $k_f = >200 \cdot 10^{-4} S^{-1}$ pada $[H_2O_2] = 50 \cdot 10^4 M$ • 3. Paling efektif

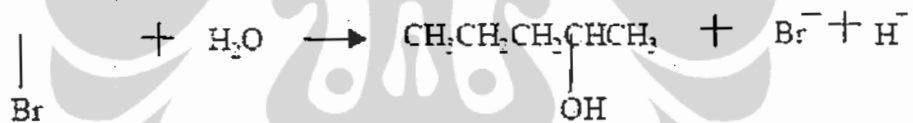
Enjarlis (2008), Fenomena penyisihan campuran insektisida (karbofuran-endo sulfan) dengan teknik ozonasi,

2.2. HIDROLISIS PESTISIDA

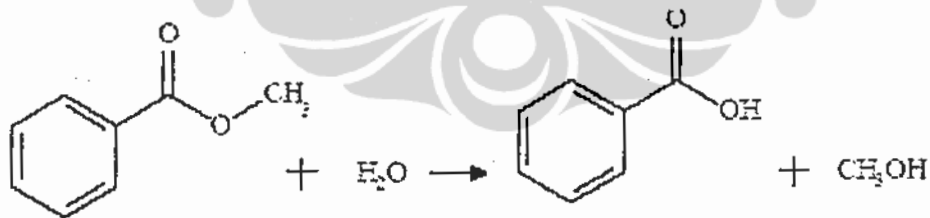
Hidrolisis adalah salah satu reaksi yang sangat penting di lingkungan perairan bagi kontaminan organik. Reaksi hidrolisis pestisida adalah reaksi pestisida dengan air (sebagai nukleofil atau basa Lewis) pada media abiotik atau biotik. Kebanyakan reaksi hidrolisis, terjadi melalui mekanisme substitusi nukleofilik oleh nukleofil atas elektrofil (contohnya P dan S) atau reaksi penyingkiran gugus kelana (*leaving group*) oleh nukleofil dan menghasilkan molekul lebih kecil, mudah larut dalam air dan membentuk ikatan baru C-OH atau C-H (Gilliom *et al.*, 1999).

Gugus kelana yang sangat baik meninggalkan groupnya adalah ion karboksilat, ion sulfonat, NH_3 dan ion halogen. Reaksi hidrolisis terjadi pada senyawa alkil halida, asam karboksilat dan karbamat:

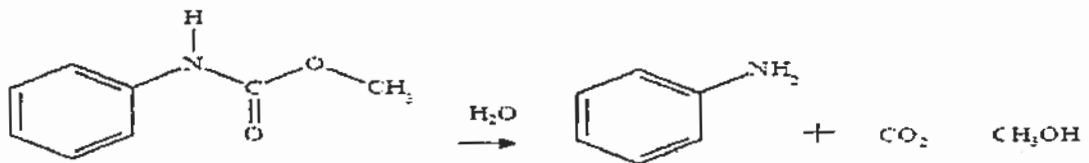
- Alkil halida



- Asam ester karboksilat



- Karbamat



Enjarlis (2008), Fenomena penyisihan campuran insektisida (karbofuran-endosulfan) dengan teknik ozonasi,

Reaksi hidrolisis terjadi karena ion hidronium (H_3O^+) dan atau ion hidroksida (OH^-) yang dihasilkan oleh molekul air (H_2O). Reaksi hidrolisis dalam suasana asam disebut reaksi hidrolisis dengan katalis asam, suasana basa disebut reaksi hidrolisis oleh katalis basa, dan hidrolisis pada pH netral disebut hidrolisis air (Gilliom *et al.*, 1999). Hidrolisis dengan katalis asam yaitu reaksi dengan adanya protonisasi oleh H_3O^+ sehingga gugus kelana amina sulit meninggalkan groupnya atau membuat pusat karbon lebih elektrofil (ester). Reaksi hidrolisis dalam suasana basa selalu lebih cepat sebab yang berperan adalah ion hidroksida (OH^-) yang berupa nukleofil sangat kuat (Wolfe *et al.*, 1989).

Faktor lain yang mempengaruhi laju hidrolisis adalah suhu dan setiap kenaikan suhu sebesar 10°C dapat meningkatkan laju reaksi hidrolisis antara 2 sampai 4 kali dari semula. Interaksi antara pestisida dengan substansi lain dapat meningkatkan laju penyisihan seperti dengan permukaan sedimen, tanah atau pusat aktif dari tanah liat atau senyawa lain yang bebas dalam air (Gilliom *et al.*, 1999). pH adalah faktor utama yang mempengaruhi laju hidrolisis pestisida, disamping faktor lain seperti adanya mikroba, cahaya, jenis pestisida, suhu, dan ion logam atau substansi lain sebagai katalis (Siddaramappa *et al.*, 1979; Seiber *et al.*, 1978).

Hidrolisis pestisida oleh La Grega *et al.*, (2001) dinyatakan, bahwa laju reaksi hidrolisis pestisida mempunyai orde satu pada kadar pestisida dengan pH dan suhu tetap. Persamaan laju reaksi hidrolisis pestisida tersebut dinyatakan sebagai berikut:

$$-r_{\text{ph}} = -\frac{dC_p}{dt} = k_h C_p \quad (2.4)$$

dengan:

$$-\frac{dC_p}{dt} = \text{Laju reaksi hidrolisis (mol.L}^{-1}\text{.menit}^{-1}\text{)}$$

$$C_p = \text{Kadar kontaminan (mol.L}^{-1}\text{)}$$

$$k_h = \text{Konstanta laju reaksi hidrolisis pada pH dan suhu tetap (menit}^{-1}\text{)}$$

2.3. OZONASI PESTISIDA

Ozonasi adalah reaksi oksidasi yang selalu menggunakan dua spesies yaitu ozon (O_3) dan radikal hidroksida ($\cdot OH$). Peranan masing-masing spesies dalam proses ozonasi diketahui dengan mengkondisikan pH reaksi. Pada pH asam reaksi ozonasi yang dominant secara langsung oleh O_3 dan pada pH basa dominan reaksi ozonasi secara tidak langsung oleh radikal hidroksida (Chu *et al.*, 2004; Gunten, 2003 dan Langlais *et al.*, 1991). Ozon sangat selektif dan reaktif pada senyawa yang mengandung heteroatom seperti S, N, O dan Cl (Ying *et al.*, 1999; Langlais *et al.*, 1991). $\cdot OH$ adalah spesies reaktif dalam *advanced oxidation processes* (AOP), oksidan yang tidak selektif dan bereaksi sangat cepat dengan kebanyakan senyawa organik (Rein, 2001).

Reaksi ozonasi senyawa organik secara mekanistik biasanya sulit ditentukan. Berdasarkan reaktivitas senyawa organik pada ozon senyawa tersebut dikelompokan atas senyawa organik reaktivitas tinggi, sedang, dan rendah. Senyawa yang reaktivitasnya tinggi hanya akan bereaksi dengan ozon (O_3), dan reaktivitas rendah bereaksi dengan radikal hidroksida ($\cdot OH$), sedangkan reaktivitas sedang bereaksi dengan ozon dan radikal hidroksida (Gunten, 2003). Ozonasi senyawa organik secara konvensional, kebanyakan tidak mengoksidasi senyawa tersebut secara sempurna dan kadang menghasilkan produk antara yang bersifat racun. Hal ini terjadi pada oksidasi pestisida organo-klorida oleh ozon yang berlangsung lambat dan tidak diuraikan sempurna (Kim *et al.*, 2002).

Degradasi senyawa pestisida dengan proses ozonasi umumnya menggunakan persamaan orde satu. Beberapa peneliti yang menggunakan persamaan tersebut diantaranya adalah Benitez *et al.*, (2003) dalam studi degradasi karbofuran, Yazgan (2004) pada degradasi endosulfan dan Chu *et al.*, (2003) pada ozonasi herbicide 3,4-D. Hal yang sama juga dilakukan pada ozonasi senyawa organik dengan karbon aktif, seperti Sanchez *et al.*, (2004) dalam studi kinetika 1,2,6-naphthalenetrisulphonic acid dan ozonasi asam oksalat oleh Beltran *et al.*, (2002). Penggunaan persamaan tersebut didasarkan atas sifat zat

organik tersebut yang sangat kecil teradsorpsi pada permukaan karbon aktif, sehingga yang dominan adalah reaksi ozonasi.

Degradasi endosulfan dan karbofuran secara ozonasi oleh Yazgan dan Benitez menyatakan, bahwa reaksi berlangsung secara global dengan laju reaksi mengikuti orde satu pseudo dengan persamaan laju reaksi sebagai berikut:

$$-\frac{dC_K}{dt} = k'_K \cdot C_K \quad (2.5)$$

$$-\frac{dC_E}{dt} = k'_E \cdot C_E \quad (2.6)$$

C_K dan C_E masing-masing adalah kadar karbofuran dan endosulfan (mol/L), sedangkan k'_K dan k'_E masing-masing adalah tetapan laju degradasi karbofuran dan endosulfan orde satu pseudo. Perolehan persamaan (2.5) dan (2.6) secara mekanistik dapat dilihat pada L.2.

2.3.1. Sifat fisika-kimia ozon

Ozon (O_3) adalah molekul aktif, sangat tidak stabil, dan mempunyai struktur resonansi molekul sebagai berikut :



Gambar 2.6. Struktur resonansi molekul ozon
(Langlais *et al.*, 1991)

Struktur ozon seperti Gambar 2.6, dapat membuat ozon bereaksi dengan kontaminan secara langsung yang berfungsi sebagai molekul dipol, elektrofil atau nukleofil. Dengan struktur demikian, ozon mampu merusak molekul besar, kompleks, dan memutus rantai panjang membentuk molekul lebih kecil dan sederhana (Eagleton, 1999 dan Langlais *et al.*, 1991). Ozon pada suhu dan tekanan normal berupa gas, bersifat explosif, sangat korosif, bersifat racun, berwarna biru, kelarutan dalam air 14 mmol L^{-1} pada 20°C . Pada kondisi asam

ozon mempunyai potensial reduksi 2,07 Volt dan pada kondisi basa 1,24 Volt (Rositano *et al.*, 1998). Gas O₃ lebih larut dalam air dibanding O₂. Kelarutan ozon dalam air adalah fungsi suhu, tekanan parsial dalam fasa gas dan pH cairan. Pada 7 < pH < 10 *half-life time* O₃ dalam larutan berkisar 15 sampai 25 menit (Nawrocki *et al.*, 2000). Tabel 2.5 adalah sifat-sifat fisik dan kelarutan ozon dalam air.

Tabel 2.4. Sifat-sifat fisik dan kelarutan ozon [*]

Rumus molekul	O ₃						
Berat molekul (g/mol)	47,9982						
Densitas gas ozon (g/l)	2,1419 (0°C, 1,0 atm) 1,995 (20°C, 1 atm)						
Densitas cairan (g/l)	1,614 (-195,4°C, biru gelap) 1,090 (0°C, biru muda)						
Kelarutan Ozon dalam air (1 atm, pH 7,0)	Suhu (°C)		kelarutan (mg/l)				
			O ₃				O ₂ 21% (dari udara)
			1%	2%	3%	5%	
	0		8,31	16,62	24,92	41,53	6,95
	5		7,39	14,79	22,18	39,97	6,12
	10		6,50	13,00	19,50	32,50	5,37
	15		5,60	11,19	16,79	27,98	4,73
20		4,29	8,57	12,86	21,43	4,34	
25		3,53	7,05	10,58	26,33	3,91	
30		2,70	5,39	8,09	13,48	3,59	
Potensial oksidasi (Volt)	2,07 (25°C dalam larutan asam), 1,24 (25°C dalam larutan asam)						

* Eagleton, 1999.

Molekul ozon tidak stabil dalam air dan terdekomposisi terutama membentuk radikal bebas hidroksida ($\cdot\text{OH}$) dan ion-ion seperti O₃⁻, O₂⁻ dan O⁻.



Untuk $\text{pH} \leq 8$:



$$k_2 = 3,3 \times 10^2 \text{ M}^{-1} \text{S}^{-1}$$



Untuk $\text{pH} \geq 8$:



$$k_2 = 3,3 \times 10^2 \text{ M}^{-1} \text{S}^{-1}$$

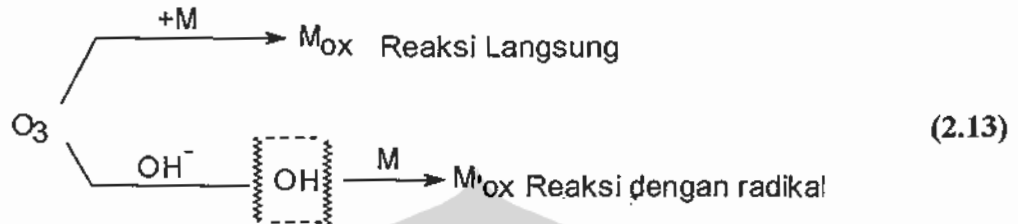


Reaksi (2.7) dan (2.8) adalah reaksi inisiasi dekomposisi ozon. Reaksi tersebut meningkat jika pH dinaikkan atau ditambahkan hidrogen peroksida ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{HO}_2$) (Gunten, 2003). Pada $\text{pH} < 3$ dekomposisi ozon berlangsung sangat lambat dan cepat pada pH tinggi atau kondisi alkali (Gunten, 2003; Kasprzyk *et al.*, 2003; Benitez *et al.*, 2000; Logemann dan Annee, 1997; Ku Young *et al.*, 1995). Setiap penurunan pH satu unit akan menyebabkan penurunan laju pembentukan $\cdot\text{OH}$ sebesar faktor 10 (Chu *et al.*, 2003).

Senyawa-senyawa lain yang mampu menginduksi atau menjadi inisiator pada dekomposisi ozon menjadi ion superoksida ($\text{O}_2^{\cdot-}$) adalah Fe^{2+} , formiat, dan humik. Promotor untuk menghasilkan $\text{O}_2^{\cdot-}$ adalah $\text{R}_2\text{-CH-OH}$, aryl-(R), asam formiat dan ozon, sedangkan senyawa yang dapat mengkonsumsi radikal hidroksida atau sebagai inhibitor pada reaksi pembentukan radikal hidroksida adalah $\text{CH}_3\text{-COO}^-$, alkyl-R, dan $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$ (Langlais *et al.*, 1991).

2.3.2. Ozonasi non katalitik

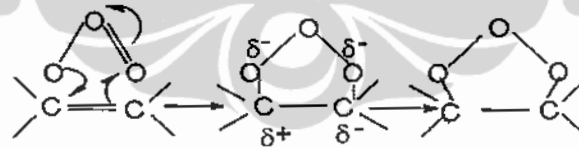
Reaksi ozonasi non-katalitik dalam larutan adalah reaksi homogen, reaktan ozon dengan kontaminan organik ada dalam satu fasa yaitu cair. Kim *et al.*, (2002) dan Langlais *et al.*, (1991) menjabarkan reaksi tersebut sebagai berikut:



Gambar 2.7. Mekanisme reaksi ozonasi secara langsung oleh O_3 dan secara tidak langsung oleh radikal-OH

Reaksi ozonasi dalam larutan organik terjadi secara langsung oleh ozon dan secara tidak langsung oleh radikal hidroksida hasil dekomposisi ozon. Reaksi ozon secara langsung dengan senyawa organik (M) terjadi secara seri melalui mekanisme reaksi (Eagleton, 1999 dan Langlais *et al.*, 1991) sebagai berikut:

- *Pembentukan siklo (+ & -)* pada senyawa organik tidak jenuh dan ozon berfungsi sebagai dipole.



Gambar 2.8. Mekanisme reaksi ozonasi pada senyawa organik tidak jenuh

- *Elektrofilik (+)* terjadi ditempat molekul yang densitas elektroniknya kuat, misal aromatis (fenol dan anilin) elektronik kuat terjadi pada posisi orto dan para.
- *Nukleofilik (-)* terjadi pada molekul di tempat densitas elektroniknya kurang dan lebih sering terjadi pada karbon yang mempunyai gugus yang lepas.

Ozonasi secara tidak langsung terjadi oleh radikal bebas hidroksida ($\cdot\text{OH}$) dengan potensial reduksi standar pada kondisi asam (E°) 2,56 Volt. radikal hidroksi peroksida ($\text{HO}_2\cdot$) dengan E° 1,44 Volt, radikal ion superoksida ($\text{O}_2\cdot^-$) dan ion radikal ozonida ($\text{O}_3\cdot^-$) dengan E° 3,3 Volt yang terbentuk selama dekomposisi ozon (Gunten, 2003; Eagleton, 1999). Reaksi $\cdot\text{OH}$ dengan senyawa organik berlangsung secara elektrofil dengan cara menggantikan hidrogen dengan pusat aktif radikal pada senyawa karbon dan selanjutnya senyawa karbon dapat diserang oleh oksigen. Jika selama proses oksidasi senyawa target mempunyai ikatan kovalen halogen, nitrogen, posfor, dan sulfur maka gugus ini terlebih dahulu disisihkan dan dikonversikan menjadi ion anorganik seperti ion halida, nitrat, posfat dan sulfat (Chu. and Ching, 2003; Rein, 2001 dan Marito, 2000). Pada senyawa organik klorida Benitez *et al.*, (2001) melaporkan teori reaksi radikal yaitu $\cdot\text{OH}$ menyerang senyawa organik melalui pengikisan hidrogen atau transfer elektron membentuk radikal organik. Selanjutnya terbentuk produk antara yang selanjutnya oleh $\cdot\text{OH}$ dioksidasi membentuk produk akhir seperti asam organik, ion klorida, dan karbon dioksida.

2. 3. 3. Ozonasi katalitik

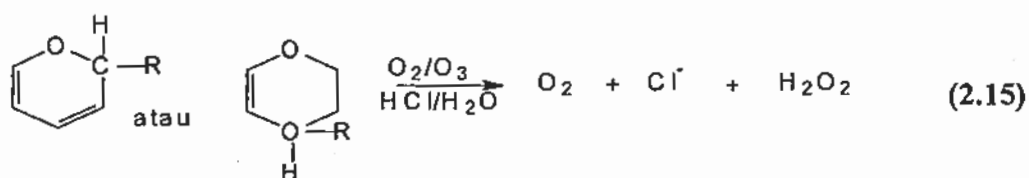
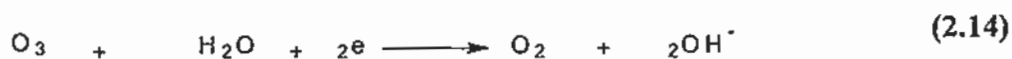
Ozonasi katalitik bertujuan mengaktifkan ozon sehingga selektivitas ozon dan laju reaksi meningkat serta konsumsi ozon berkurang. Berdasarkan fasa katalis yang digunakan, ozonasi katalitik dibagi atas ozonasi katalitik homogen dan ozonasi katalitik heterogen (Kasprzyk *et al.*, 2003; Logemann dan Annee, 1997).

Ozonasi katalitik homogen biasanya menggunakan logam-logam transisi sebagai katalis seperti; Fe(II), Mn(II), Ni(II), Co(II), Cd(II), Cu(II), Ag(I), Cr(III), Zn(II) dalam fasa yang sama dengan ozon terlarut (Kasprzyk *et al.*, 2003). Mekanisme ozonasi katalitik homogen dengan katalis ion-ion logam transisi adalah sebagai berikut: pertama ion-ion dari katalis memulai reaksi dekomposisi ozon menghasilkan $\text{O}_2\cdot^-$, kemudian elektron dari $\text{O}_2\cdot^-$ ditransfer ke molekul ozon membentuk $\text{O}_3\cdot^-$ dan $\cdot\text{OH}$. Selanjutnya radikal-radikal ini bereaksi dengan kontaminan (Gracia *et al.*, 1995).

Ozonasi katalitik heterogen umumnya menggunakan katalis oksida logam (MnO_2 , TiO_2 , Al_2O_3), logam-logam atau logam oksida pada penyangga oksida ($\text{Cu-Al}_2\text{O}_3$, Cu-TiO_2 , Ru-CeO_2 , V-O/TiO_2 , V-O/gel silika dan $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$), karbon aktif dan zeolit. Aktivitas katalis pada dekomposisi ozon dapat dilihat dari kecepatan terbentuknya $\cdot\text{OH}$ atau laju degradasi kontaminan (Kasprzyk *et al.*, 2003). Mekanisme reaksi yang terjadi pada ozonasi katalitik heterogen umumnya adsorpsi, reaksi, dan desorpsi.

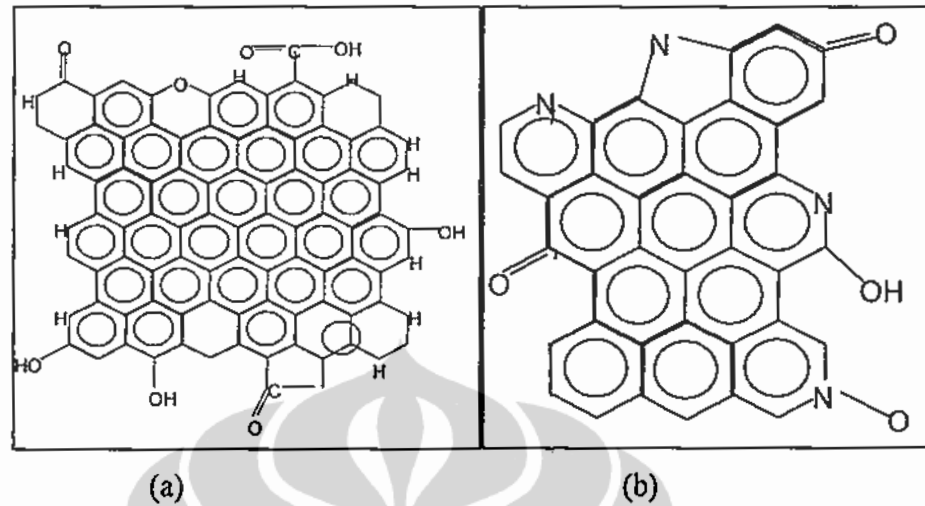
Karbon aktif salah satu material yang bersifat oksidatif atau adsorptif dapat digunakan untuk mempercepat reaksi ozonasi. Mattson dan Mark (1971) menyatakan bahwa karbon aktif mampu menguraikan senyawa non polar hidrophobik dalam air dengan ozon. Sifat adsorptif karbon aktif diperlihatkan oleh adanya permukaan (1) makropori dengan diameter >50 nm, (2) mesopori diameter 2–50 nm dan mikropori diameter < 2 nm (Laszlo *et al.*, 2001). Permukaan oksidatif pada karbon aktif diperlihatkan oleh adanya gugus asam dan basa. Gugus asam diwakili oleh karbonil, karboksil, hidroksil fenolat, lakton, dan kuinon, sedangkan sebagai gugus basa diwakili oleh eter dan karbonil (Laszlo *et al.*, 2001).

Ozonasi dengan adanya karbon aktif dapat mempercepat dekomposisi ozon menjadi radikal hidroksida (Polo *et al.*, 2005; Song *et al.*, 2004; Rivas *et al.*, 2002; Beltran *et al.*, 2001; Ma Jun dan Minghao, 2001 dan Logemann dan Annee 1997; Jans dan Hoigne, 1998) dan lebih cepat dibandingkan dengan ozonasi menggunakan zeolit (Zeolit modernit, HY), Al_2O_3 , SiO_2 , $\text{SiO}_2.\text{Al}_2\text{O}_3$, dan TiO_2 pada suhu 18°C (Lin *et al.*, 2002). Karbon aktif dengan elektron dasar dan grup oksigen (*Chromene* dan *pyrone*) pada permukaannya dengan ozon dalam air dapat membentuk OH^- dan H_2O_2 (Polo *et al.*, 2005). Ion OH^- dan H_2O_2 adalah *initiator* pada dekomposisi ozon menjadi $\cdot\text{OH}$. Reaksi pembentukan OH^- dan H_2O_2 di jelaskan oleh Polo *et al.*, (2005) pada persamaan (2.14) dan (2.15).



Enjarlis (2008), Fenomena penyisihan campuran insektisida (karbofuran-endo sulfan) dengan teknik ozonasi.

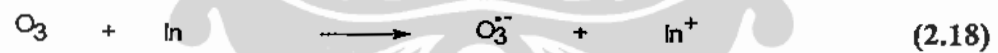
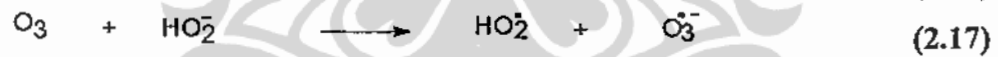
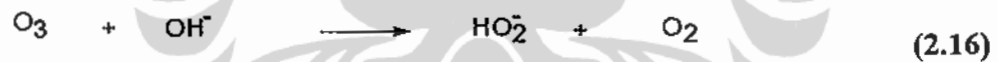
Keragaman gugus fungsional pada permukaan karbon aktif di ilustrasikan pada Gambar 2.9.



Gambar 2.9. Permukaan karbon aktif yang mengandung gugus fungsi oksigen (a) dan mengandung gugus fungsi nitrogen (b) (Sumber: Laszlo *et al.*, 2001)

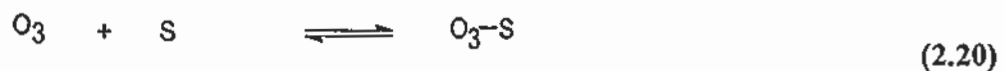
Reaksi-reaksi dekomposisi ozon dengan karbon aktif sebagai katalis oleh Beltran *et al.*, (2002) dinyatakan sebagai berikut:

1. Dekomposisi homogen:

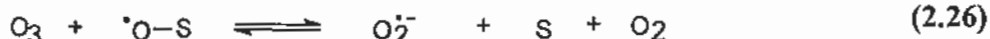
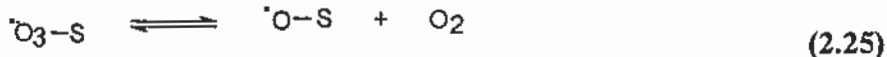


2. Dekomposisi heterogen pada permukaan,

pada pH 2 – 6 :



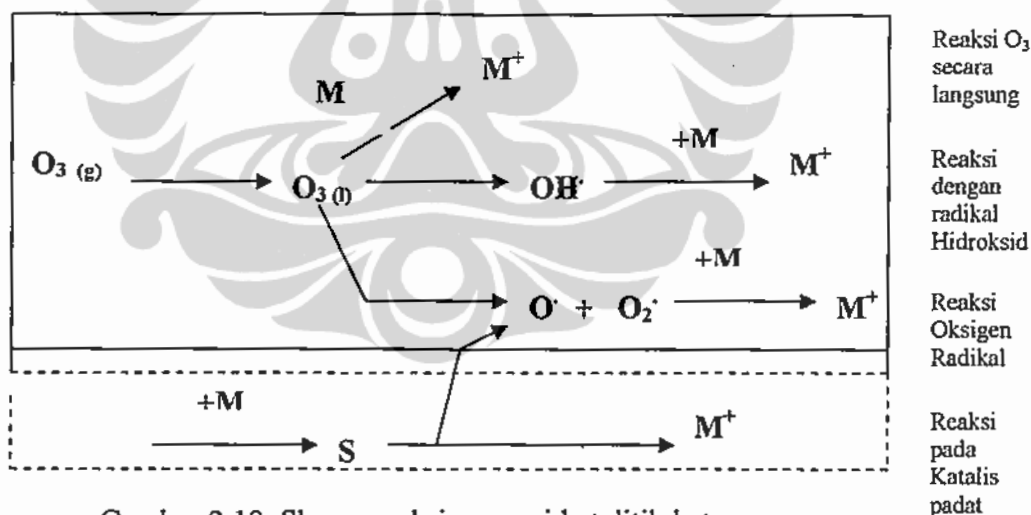
Pada $\text{pH} \geq 6$:



3. Reaksi propagasi dan terminasi homogen



S adalah permukaan katalis dan In adalah inisiator. Sementara itu reaksi ozonasi katalitik heterogen dalam larutan organik Chen *et al.*, (2000) dan Johns, (1997) menjelaskan sebagai berikut:



Gambar 2.10. Skema reaksi ozonasi katalitik heterogen (Chen-Hung *et al.*, 2000)

Gambar 2.10 menjelaskan bahwa reaksi terjadi dalam tiga fasa yaitu fasa gas (gas O_3), cair (kontaminan terlarut), dan padat (katalis). Mekanisme terjadi yaitu reaksi homogen dalam bulk dan reaksi heterogen dalam pori katalis seperti berikut:

Enjarlis (2008), Fenomena penyisihan campuran insektisida (karbofuran-endosulfan) dengan teknik ozonasi,

Pada fasa homogen:

1. Reaksi ozonasi secara langsung oleh gas ozon (O_{3g}) terlarut ($O_{3(l)}$) dengan zat organik terlarut (M).
2. Reaksi ozonasi secara tidak langsung zat organik (M) dengan $\cdot OH$ hasil dekomposisi ozon dalam larutan oleh OH^- dan pada permukaan katalis oleh OH^- serta H_2O_2 .

Pada fasa heterogen:

1. Adsorpsi secara bersamaan zat organik dan ozon secara kimia pada permukaan katalis (Valdes. *et al.*, 2003; Logemann dan Annee, 1997).
2. Pada permukaan katalis ozon terdekomposisi membentuk radikal oksigen (O^{\cdot} , O_2^{\cdot} ...) dan bereaksi dengan zat organik pada permukaan katalis. Radikal oksigen ini dihasilkan secara terus menerus oleh ozon terlarut bersamaan dengan pembentukan $\cdot OH$ (Jans dan Hoigne, 1998)
3. Desorpsi hasil reaksi pada permukaan katalis, terjadi karena kesukaan senyawa hasil oksidasi pada permukaan katalis berkurang dan akhirnya oleh O_3 dan radikal oksigen diuraikan membentuk karbonat.

Beberapa hasil penelitian tentang penggunaan karbon aktif dalam ozonasi diungkapkan bahwa ozonasi dengan karbon aktif pada $pH > 5$ dapat mempercepat dekomposisi ozon menjadi $\cdot OH$ (Jans dan Hoigne (1998). Pada kondisi yang sangat asam atau alkalis ozonasi dengan karbon aktif kurang efektif menghasilkan $\cdot OH$ dan lebih banyak menghasilkan radikal oksigen pada permukaan karbon aktif (Logemann and Annee, 1997). Kemudian Sanchez *et al.*, (2005) menyatakan, bahwa adanya karbon aktif selama ozonasi dapat meningkatkan rasio $\cdot OH$ terhadap O_3 hingga faktor 3 – 5 dan aktifitas karbon aktif menghasilkan $\cdot OH$ sangat tergantung adanya O_3 sehingga karbon aktif berfungsi sebagai inisiator pembentukan $\cdot OH$.

Kelebihan penggunaan ozon dalam proses ozonasi yaitu; setelah digunakan dalam ozonasi karbon aktif mempunyai luas permukaan lebih luas

dibandingkan sebelum digunakan dalam ozonasi, karena gugus-gugus asam yang terdapat pada permukaan diuraikan oleh ozon menjadi CO dan CO₂ (Valdes *et al.*, 2003). Logemann and Annee (1997) menyatakan, bahwa ozonasi dengan karbon aktif mempercepat reaksi dekomposisi ozon menjadi [•]OH dan radikal oksigen. Selanjutnya terjadi degradasi kontaminan pada permukaan karbon aktif oleh radikal oksigen, akibatnya kebutuhan ozon berkurang. Pengaruh penggunaan material padat dalam dekomposisi ozon pada laju rata-rata dapat dilihat pada

Tabel 2.6. Tabel 2.5. Pengaruh laju dekomposisi ozona dalam air dengan katalis padat (1,5 g dan untuk karbon aktif 1 g, laju alir air 0,1751 min⁻¹, suhu 18°C) [*]

fasa padat	laju rata-rata (mg O ₃ . min ⁻¹ .g. katalis. ⁻¹)
Karbon aktif	0,25
Zeolit (Modernite)	0,02
Zeolit (HY)	0
Al ₂ O ₃	0,01
SiO ₂	0,01
SiO ₂ -Al ₂ O ₃	0
TiO ₂	0

*Lin *et al.*, (2002)

2. 3. 4. Faktor-faktor yang mempengaruhi ozonasi

Faktor-faktor yang mempengaruhi ozonasi lebih ditujukan kepada kestabilan ozon terutama pH dan suhu (Gunten, 2003).

• Derajat keasaman (pH)

Derajat keasaman larutan sangat berpengaruh pada kestabilan atau dekomposisi ozon. Pada pH rendah (pH < 3) dekomposisi ozon berlangsung sangat lambat dan pada pH tinggi atau kondisi alkali dekomposisi ozon berlangsung cepat menjadi [•]OH (Gunten, 2003; Kasprzyk *et al.*, 2003; Benitez *et al.*, 2000; Logemann, and Annee, 1997). Chu dan Ching (2003) melaporkan bahwa setiap unit penurunan pH menyebabkan penurunan laju pembentukan [•]OH sebesar faktor 10. Pada pH asam atau pada pH ≤ 6 dan suhu normal ozon bereaksi secara

Enjarlis (2008), Fenomena penyisihan campuran insektisida (karbofuran-endosulfan) dengan teknik ozonasi,

selektif sebagai molekul elektrofil dengan organik (Chu dan Ching, 2003; Gunten, 2003; Benitez *et al.*, 2000; Logemann and Anee, 1997; Gurol dan Vatistar, 1987). Pada pH 2,0-6,0 pada ozonasi dengan karbon aktif pembentukan radikal bebas diabaikan, karena ozon yang terserap pada permukaan karbon aktif menghasilkan radikal oksigen (Beltran, 2001 dan Ma jun *et al.*, 2001). Radikal oksigen yang terdapat pada kondisi asam adalah ion radikal ozon ($O_3^{\cdot-}$) yang mempunyai potensial reduksi (E^0) 3,3 Volt (Buxton *et al.*, 1988).

Pada pH basa ($pH \geq 6$) terjadi ozonasi secara tidak langsung oleh radikal bebas, pada pH tersebut ozon terdekomposisi membentuk radikal bebas ($\cdot OH$, $O_3^{\cdot-}$, $O_2^{\cdot-}$) yang mengoksidasi kontaminan dalam larutan. Pada $pH > 6,0$ dekomposisi ozon dengan adanya karbon aktif signifikan meningkat, ion hidroksil ($\cdot OH$) terserap pada permukaan karbon aktif selanjutnya dengan ozon pada permukaan karbon aktif membentuk $O_3^{\cdot-}$ dan $\cdot OH$ (Kasprzyk *et al.*, 2003). Adanya $O_3^{\cdot-}$ dan $\cdot OH$ akan berdampak pada laju oksidasi kontaminan yang ada di permukaan karbon aktif dan dalam larutan. Sementara itu, pada $pH \geq 9,0$ ozonasi tidak efektif dibandingkan ozonasi tanpa karbon aktif, karena pada $pH \geq 9$ dekomposisi ozon lebih banyak menghasilkan radikal oksigen dibandingkan $\cdot OH$ aktif (Logemann and Anee, 1997). Radikal oksigen yang terdapat pada kondisi alkali adalah ion oksigen radikal ($O^{\cdot-}$) yang bereaksi lebih lambat dibandingkan $\cdot OH$ (Buxton *et al.*, 1988).

• *Dosis ozon.*

Dosis ozon penting sebagai dasar untuk merancang pembangkit ozon dan sistem kontak. Dalam penerapannya reaksi ozonasi, ozon tidak hanya digunakan untuk reaksi dengan senyawa target tetapi juga untuk non target dan dekomposisi ozon itu sendiri atau secara keseluruhan untuk mengubah kualitas air (Langlais *et al.*, 1991).

• *Waktu kontak dan objek yang diolah,*

Waktu kontak yang diperlukan sangat tergantung pada objek yang diolah dan kereaktifan senyawa tersebut pada ozon. Jika sebagai desinfeksi waktu kontak

Enjarlis (2008), Fenomena penyisihan campuran insektisida (karbofuran-endosulfan) dengan teknik ozonasi,

sangat berpengaruh pada perbandingan dosis ozon untuk respon yang diberikan, residu dihasilkan dan kerusakan yang ditimbulkan. Umumnya reaksi oksidasi senyawa dengan ozon memerlukan waktu kontak yang pendek (Langlais *et al.*, 1991).

• Suhu

Dalam proses ozonasi suhu sangat berpengaruh pada tersedianya ozon dalam larutan. Semakin tinggi suhu, semakin kecil kelarutan ozon, sementara laju reaksi akan meningkat dengan naiknya suhu. Dalam proses ozonasi akan lebih baik reaksi dilaksanakan pada suhu rendah, karena jumlah ozon lebih banyak dalam larutan pada suhu tersebut.

Pengaruh suhu selama ozonasi dapat dilihat dari persamaan Arrhenius, suhu akan mempengaruhi tetapan laju spesifik (k). Secara matematis Arrhenius memaparkan hubungan antara k dengan suhu (T), energi aktivasi (E_a) dan faktor tumbukan (A) (Fogler, 1999) sebagai berikut:

$$k = A e^{-\frac{E}{RT}} \quad (2.30)$$

dengan:

A = faktor tumbukan

E = Energi aktivasi (J/mol atau kalori/mol)

R = konstanta gas = 8,314 J/mol.°K = 1,987 kalori/mol °K

T = suhu mutlak, °K

Energi aktivasi dapat ditentukan dengan mengkurvakan $\ln k$ atas $1/T$, dengan menggunakan regresi linear. E/R diperoleh sebagai slope dan sebagai intersep adalah A . Pengaruh suhu dapat dinyatakan dalam persamaan laju degradasi karbofuran dan endosulfan adalah seperti sebagai berikut:

$$-r_k = A \cdot \exp\left(\frac{-E_k}{R \cdot T}\right) \cdot C_k \quad (2.31)$$

$$-r_E = A \cdot \exp\left(\frac{-E_E}{R.T}\right) \cdot C_E \quad (2.32)$$

• *Penggunaan katalis*

Penggunaan katalis dalam ozonasi dapat dilakukan jika kontaminan sukar diuraikan secara sempurna. Intinya dengan adanya katalis akan dipercepat dekomposisi ozon menjadi OH• dan selanjutnya radikal hidroksida akan berperan dalam reaksi degradasi. Beberapa katalis yang dapat digunakan diantaranya adalah; karbon aktif, besi oksida, zeolit dan mangan oksida. Pengaruh katalis pada laju degradasi ozonasi dapat diperlihatkan melalui persamaan Arrhenius (2.30)

2.4. ASPEK KINETIKA

Degradasi karbofuran dan endosulfan melalui ozonasi dengan karbon aktif, dan fenomena hidrolisis dan adsorpsi yang terjadi diabaikan, karena perannya sangat kecil dalam degradasi.

2.4. Reaktor ozonasi

Pemilihan reaktor untuk proses ozonasi harus mempertimbangkan 3 hal yaitu bahwa reaktor adalah tempat terjadi: reaksi antara zat organik dengan ozon, reaksi radikal hidroksida dengan organik dan reaksi dekomposisi ozon menghasilkan radikal hidroksida. Oleh karena itu, transfer gas ozon ke dalam larutan harus benar-benar diperhatikan. Beberapa reaktor yang memungkinkan transfer ozon berlangsung dengan baik dan sudah dipergunakan dalam proses ozonasi yaitu: bubble column, plate column, jet reaktor untuk rasio aliran cairan atas aliran gas yang tinggi dengan tanki berpengaduk (Munter *et al.*, 1993; Gleze, 1987; Bowers *et al.*, 1973).

Transfer ozon dapat ditingkatkan dengan cara memperbesar luas permukaan kontak yaitu: dengan memperkecil ukuran gelembung menggunakan difuser yang lebih kecil seperti dari disks berpori, glass diffuser berpori (Ledakowicz *et al.*, 2001), dan keramik membran (Janknecht *et al.*, 2001;

Ciardelli dan Ranieril, 2001) serta dapat juga dilakukan dengan meningkatkan waktu kontak antara gas dengan cairan yaitu dengan cara meningkatkan dalamnya kontaktor.

Penggunaan reaktor silinder dengan diameter 4 cm dan tinggi 45 cm, dengan pengaduk magnet dan adanya difuser keramik diharapkan transfer ozon terkontrol dengan baik. Reaktor berpengaduk ini, dapat diidentifikasi ke dalam jenis reaktor slurry dengan asumsi bahwa fasa cair (larutan insektisida), partikel padat (karbon aktif), dan reaktan gas (gas ozon) bercampur secara merata dalam aliran (Fogler, 1999). Pada reaktor ini ada lima tahapan reaksi yang terjadi dalam reaktor slurry yaitu:

1. Absorpsi dari fasa gas ke fasa cair pada permukaan gelembung.
2. Difusi fasa cair dari permukaan gelembung ke cairan bulk.
3. Difusi dari cairan bulk ke permukaan luar katalis.
4. Difusi internal reaktan di dalam pori katalis.
5. Reaksi di dalam pori katalis.

Setiap tahapan reaksi di atas mempunyai tahanan pada laju reaksi secara keseluruhan:

Tahanan laju absorpsi gas per unit volume adalah :

$$R_A = k_b \cdot a_b \cdot (C_i - C_b) \quad (2.33)$$

dengan:

R_A = Tahanan laju reaksi secara keseluruhan ($\text{mol}/\text{dm}^3 \text{ larutan} \cdot \text{dtk}$)

k_b = Koefisien transfer masa absorpsi gas (dm/dtk)

a_b = Luas permukaan gelembung ($\text{dm}^2/\text{dm}^3 \text{ larutan}$)

C_i = Kadar gas pada interface (mol/dm^3)

C_b = Kadar gelembung gas dalam larutan (mol/dm^3)

Tahanan laju transfer masa gas dari bulk larutan ke permukaan luar partikel katalis adalah:

$$R_A = k_c \cdot a_p \cdot (C_b - C_s) \quad (2.34)$$

dengan:

k_c = Koefisien transfer masa partikel (dm/dtk)

a_p = Luas permukaan luar partikel (dm²/gr katalis)

m = Kadar massa katalis (gr katalis/dm³ larutan)

C_b = Kadar gelembung gas dalam larutan (mol/dm³)

C_s = Kadar gelembung gas pada permukaan luar katalis (mol/dm³)

Difusi dan reaksi dalam pellet katalis, laju reaksi per masa katalis sebagai berikut:

$$R_A = m \cdot \eta (-r_{As}) \quad (2.35)$$

dimana:

m = Massa katalis per volume larutan (gr katalis/ dm³ larutan)

η = Efektif factor (mol/gr.katalis.dtk) = 0 - 1

Untuk orde satu persamaan laju reaksi adalah :

$$\frac{C_i}{R_A} = \frac{1}{k_b \cdot a_b} + \frac{1}{m} \left(\frac{1}{k_c \cdot a_p} + \frac{1}{k \cdot \eta} \right) \quad (2.36)$$

Di sederhanakan menjadi :

$$\frac{C_i}{R_A} = r_b + \frac{1}{m} (r_c + r_r) \quad \text{atau} \quad \frac{C_i}{R_A} = r_b + \frac{1}{m} \cdot r_{cr} \quad (2.37)$$

dengan:

$$r_b = \frac{1}{k_b \cdot a_b} = \text{Tahanan absorpsi gas (dtk)}$$

$$r_c = \frac{1}{k_c \cdot a_p} = \text{Tahanan transport ke permukaan katalis (gr katalis.dtk/dm³)}$$

$$r_r = \frac{1}{\eta \cdot k} = \text{Tahanan difusi dan reaksi dalam katalis (gr katalis.dtk/dm}^3\text{)}$$

$$r_{cr} = r_c + r_r = \text{Tahanan kombinasi untuk difusi internal, reaksi dan difusi eksternal (gr katalis.dtk/dm}^3\text{)}$$

r_b dapat diperkecil dengan cara mengubah sparger, sehingga menghasilkan gelembung gas dalam cairan semakin banyak dengan diameter yang sangat kecil. r_c dapat turunkan dengan cara memperkecil diameter partikel katalis sehingga luas permukaan katalis menjadi besar. Pada diameter katalis sangat kecil, maka diperoleh nilai $\eta \sim 1$. Jika nilai k kecil, maka yang mengontrol proses adalah reaksi sehingga r_{cr} dan r_r tidak tergantung pada ukuran partikel.

2.4.1. Daerah kinetika kimia

Laju reaksi keseluruhan biasanya dikendalikan oleh reaksi kimia dan transfer masa. Pada aplikasi di beberapa industri, laju reaksi keseluruhan dibatasi dari transfer masa dan dikendalikan oleh reaksi kimia. Daerah kinetika kimia adalah daerah terjadi peristiwa kimia dan hanya dikendalikan oleh proses kimia serta tidak ada pengaruh difusi baik eksternal maupun internal (transfer masa). Reaksi heterogen *gas-liquid* dan *gas-liquid-solid* (katalis porous) mempunyai tahapan-tahapan sebagai berikut:

Penentuan efek difusi eksternal pada reaksi heterogen:

Pengaruh difusi eksternal pada reaksi heterogen dapat diketahui diantaranya dengan mengamati pengaruh pengadukan dan ukuran partikel (katalis) pada laju reaksi. Pada reaksi yang berlangsung cepat laju reaksi secara keseluruhan meningkat jika dibandingkan dengan laju perpindahan masa (Fogler, 1999). Hal tersebut dapat dilihat dari nilai konstanta laju reaksi spesifik (k_r) yang dihasilkan lebih besar dari koefisien transfer masa (k_c) atau $k_c/k_r \lll 1$, sehingga reaksi terjadi di permukaan dan laju reaksi pada permukaan katalis oleh Langmuir-Hinshelwood untuk reaksi A menjadi B dinyatakan sebagai berikut:

$$-r'_A = \frac{k_c C_A}{1 + k_c / k_r} = k_c C_A \quad (2.38)$$

dengan:

- k_r = konstanta laju reaksi spesifik
 k_c = koefisien transfer masa (m/detik)
 C_A = kadar zat yang akan disisihkan (mol/m³)

Laju reaksi ($-r'_A$) dapat ditingkatkan dengan cara meningkatkan C_A atau k_c , dan k_c dapat ditentukan dari persamaan berikut ini (Fogler, 1999):

$$k_c = 0,6 \times \frac{D_{AB}^{2/3}}{\nu^{1/6}} \times \frac{U^{1/2}}{d_p^{1/2}} \quad (2.39)$$

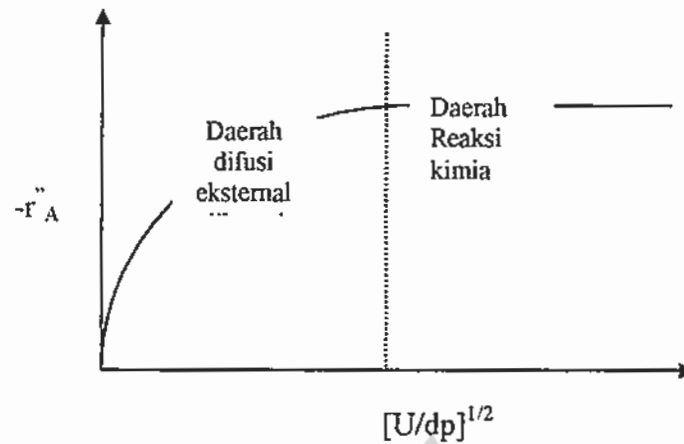
dengan:

- D_{AB} = difusifitas efektif (m²/dtk)
 ν = viskositas kinematik (m²/dtk)
 U = kecepatan aliran (m/detik)
 d_p = diameter partikel (m)

Persamaan (2.39), k_c dan laju reaksi secara keseluruhan per unit luas permukaan ($-r'_A$) dapat ditingkatkan, dengan cara memperkecil ukuran partikel (d_p) atau meningkatkan laju fluida (U) melalui partikel. Untuk reaksi yang berlangsung lambat konstanta laju spesifik lebih kecil jika dibandingkan dengan koefisien transfer masa ($k_r \lll k_c$), sehingga laju reaksi pada permukaan katalis menjadi :

$$-r'_A = \frac{k_c C_A}{1 + k_c / k_r} = k_r C_A \quad (2.40)$$

Laju reaksi kimia spesifik berdiri sendiri pada laju fluida (U) dan untuk padatan (d_p).



Gambar 2.11. Daerah transfer masa dan reaksi yang dibatasi
(Sumber: Fogler, 1999).

Pada kecepatan aliran fluida (U) kecil, transfer masa terjadi pada daerah pembatas lebih luas dan reaksi terjadi di daerah difusi. Untuk ukuran partikel yang sangat kecil, maka yang membatasi adalah daerah laju reaksi kimia dan tidak terjadi dalam daerah transfer masa (Fogler, 1999). Pengambilan data kinetika kimia dapat dilakukan pada daerah kinetika yang stabil, dan caranya dengan melihat efek variabel hidrodinamik seperti: *flow rate* atau kecepatan pengadukan (rpm) dan ukuran partikel katalis (dp) pada laju reaksi atau konversi (Beltran *et al.*, 2002). Penentuan daerah difusi internal dapat dilakukan juga dengan menghitung parameter Weisz-Prater (C_{WP}) dengan persamaan sebagai berikut:

$$C_{WP} = \frac{-r_A \cdot \rho_c \cdot R^2}{D_C \cdot C_{AS}} \quad (2.41)$$

Dengan:

$-r_A$ = laju degradasi (mol/L.detik)

ρ_c = Berat jenis partikel katalis (g/cm^3)

R^2 = Diameter partikel (cm)

D_c = Difusifitas efektif (cm^2/detik)

C_{AS} = Kadar reaktan (mol/L)

Kriteri Weisz-Prater dalam reaksi ozonasi dapat ditentukan: Jika $C_{WP} \ll 1$, artinya laju reaksi dengan adanya katalis (partikel) tidak dipengaruhi oleh difusi pori (difusi internal) dan jika $C_{WP} \gg 1$, artinya laju reaksi dengan adanya katalis (partikel) dipengaruhi oleh difusi pori (difusi internal) (Fogler, 1999 dan Polo *et al.*, 2005). Penentuan daerah kinetika kimia pada penyisihan campuran-karbofuran melalui ozonasi dengan adanya karbon aktif dipilih dengan melihat pengaruh ukuran partikel karbon aktif dan kecepatan pengaduk terhadap konversi. Pemilihan ini dilakukan berdasarkan kemudahan dalam melakukan percobaan. Penentuan daerah kinetika kimia dengan metode Weisz-Prater penentuan konsentrasi reaktan pada permukaan partikel (C_{AS}) cukup sulit, karena selama ozonasi kontaminan yang terserap pada permukaan karbon aktif akan bereaksi dengan ozon sehingga jumlah kontaminan yang tertahan pada permukaan sangat kecil sekali akibatnya $C_{WP} \gg 1$.

2. 5. KERANGKA BERFIKIR

Berdasarkan data-data dari literatur tersebut di atas, bahwa pestisida adalah senyawa biosida dan sangat toksik bagi makhluk sasaran. Penggunaan pestisida tidak dapat dipisahkan dari petani, karena petani yakin sekali dengan penggunaan pestisida hasil panen akan meningkat antara 30–50 %. Sementara itu, tanpa mereka sadari pencemaran air oleh pestisida telah cukup memprihatinkan. Pada tahun 1993, Subyaningsih peneliti dari Universitas Pajajaran Bandung menemukan adanya pencemaran tanaman sayuran dan ikan oleh pestisida, juga seorang peneliti asing menemukan pencemaran ASI ibu menyusui wanita Indonesia yang ada di daerah pedesaan dan perkotaan oleh insektisida endosulfan. Kemudian, beberapa kasus kelahiran bayi yang tidak normal sering diberitakan di media akhir-akhir ini dapat diindikasikan akibat pencemaran air, udara, dan makanan oleh zat karsinogenik salah satunya pestisida yang terkonsumsi oleh

ibu hamil dan menyusui (RS. Harapan Kita Jakarta).

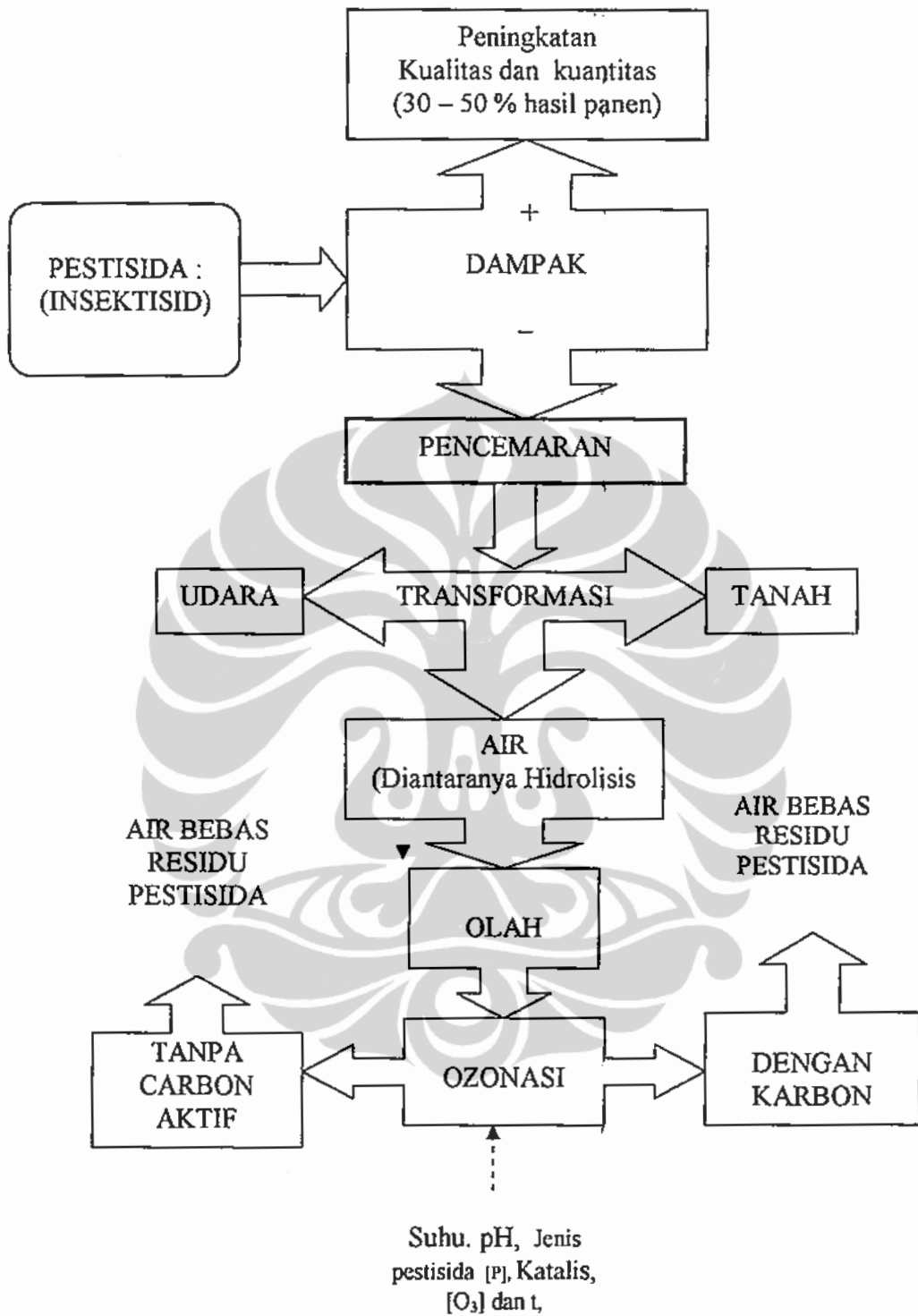
Penggunaan insektisida golongan organoklorida sudah lama dilarang oleh pemerintah, tetapi di pasaran masih ditemukan dan digunakan oleh petani, seperti endosulfan. Sementara itu, karbofuran dari golongan karbamat masih diperbolehkan penggunaannya, padahal adanya karbofuran di lingkungan dapat meningkatkan baik jumlah organoklorida maupun toksisitasnya karena adanya reaksi karbofuran dengan senyawa klor atau turunan klor yang ada di perairan. Kandungan karbofuran di lingkungan perairan akan meningkat jika petani juga menggunakan insektisida *carbosulfan*, *benfuracarb*, dan *furathiocarb* (PT. Deltagro Mulia Sejati). Di samping itu, jika kedua insektisida ini ada dalam lahan yang sama, apakah akibat penggunaan dalam waktu sama atau pada rentang waktu tertentu atau adanya turunan senyawa klorida, akan meningkatkan kandungan senyawa organo-klorida dan toksisitasnya. Hal ini juga semakin berdampak mengkhawatirkan, ketika pemerintah kembali mencanangkan Indonesia berswasembada beras kembali, karena kebutuhan dan penggunaan insektisida akan semakin meningkat.

Secara alamiah pestisida yang telah mencemari air atau yang ada di dalam air mengalami transformasi melalui reaksi hidrolisis, oksidasi, biodegradasi, dan foto katalisis yang berlangsung lambat. Sementara itu, jumlah pestisida yang masuk ke perairan semakin banyak, terus-menerus, dan berbagai jenis. Oleh karena itu, metode efektif dan efisien untuk pencegahan dan pemulihan lingkungan perairan yang sudah tercemar harus dilakukan. Pencemar pestisida di lingkungan ditemukan dalam jumlah yang sangat kecil (ppb atau ppt), diharapkan metode ozonasi dapat mengatasi masalah ini. Agar lingkungan perairan terbebas dari residu pestisida dengan ozonasi, diharapkan kebijakan pemerintah ikut mendukung keberhasilan penerapan di lingkungan.

Metode ozonasi adalah metoda secara kimia yang menggunakan ozon sebagai pengoksidasi. Untuk meningkatkan kemampuan ozon dalam mendegradasi pestisida, ozonasi dapat ditambahkan dengan karbon aktif. Dari hasil penelitian terbukti, bahwa penggunaan karbon aktif dapat mempercepat

dekomposisi ozon menjadi radikal hidroksida atau sebagai inisiator pembentukan $\bullet\text{OH}$ (Hoigne *et al.*, 1998; Kaptijn *et al.*, 1997; Sanchez *et al.*, 2005). Kelebihan radikal hidroksida yaitu lebih reaktif dengan potensial oksidasi 2,7 Volt dan ozon 2,07 Volt, bereaksi dengan tidak selektif sedangkan ozon bereaksi sangat selektif, dengan perbedaan sifat ini $\bullet\text{OH}$ dapat bersinergi dengan ozon dalam mendegradasi pestisida yang sulit terurai secara tuntas, seperti pestisida dari kelompok organoklorida. Degradasi karbofuran dan endosulfan melalui ozonasi dengan karbon aktif dalam air perlu dipastikan terlebih dahulu, pengaruh hidrolisis, adsorpsi dan pengaruh campuran insektisida dalam larutan dengan proses ozonasi terhadap penyisihan pestisida.

Penggunaan proses ozonasi sangat tergantung pada pH dan suhu yang tepat, karena adanya ozon dalam air sangat bergantung pada pH dan suhu. Lebih spesifik, adanya ozon dalam larutan akan lebih besar pada pH dan suhu semakin rendah dan sebaliknya pada pH dan suhu meningkat. Dengan demikian proses ozonasi dapat dengan mudah diaplikasikan pada kondisi lingkungan Indonesia.



Gambar 2.12. Kerangka fikir

Enjarlis (2008), Fenomena penyisihan campuran insektisida (karbofuran-endosulfan) dengan teknik ozonasi,

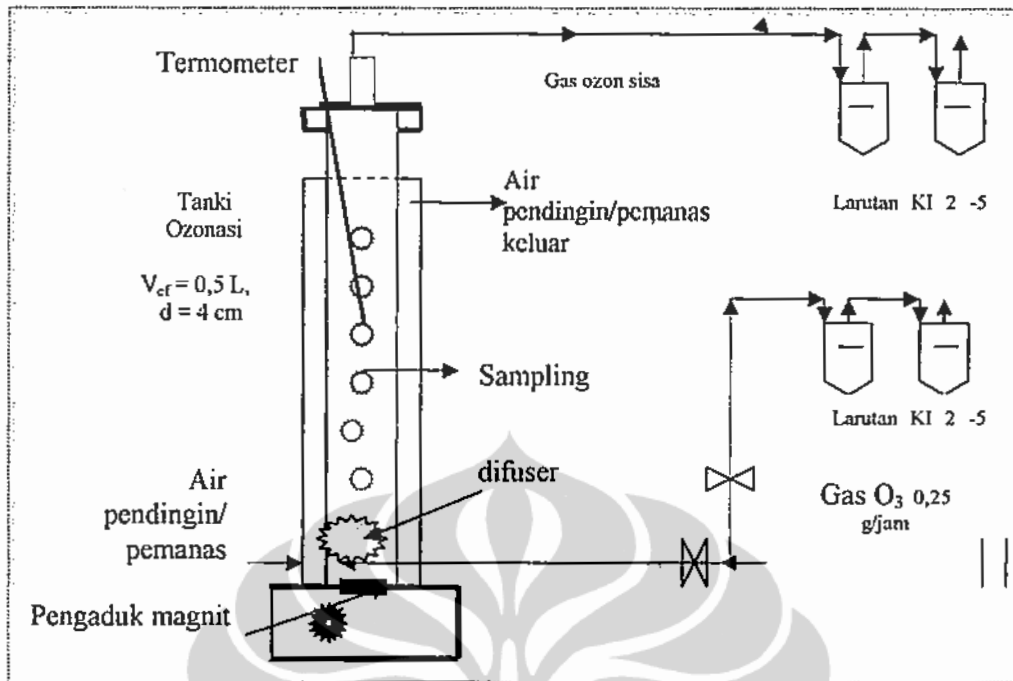
BAB III

METODE PENELITIAN

3.1. BAHAN DAN ALAT

Insektisida yang digunakan dalam penelitian ini adalah endosulfan ($C_9Cl_6H_6O_3S$) dan karbofuran ($C_{12}H_{15}NO_3$) masing-masing kemurnian 95% dan 99% dari Chemical Service West Chester. Karbon aktif diperoleh dari Balai Penelitian Hasil Hutan Bogor, Jawa Barat, dengan luas permukaan $687 \text{ m}^2/\text{g}$, diukur memakai multipoint BET dengan adsorption gas N_2 dalam Quanta Chrome Autosorb. Ozon diperoleh dari ozon prosesor RS 09805-0,25 gr/jam (60/50HZ, 110/220 Volt dan 0,25 gr/jam). Bahan-bahan kimia untuk analisis iodometri (KI, $Na_2S_2O_4$, HCl, NaOH) diproduksi oleh Merck. Pembuatan larutan dilakukan dengan menggunakan air bebas mineral dari alat Aquatron Auto Still Yamato Tipe W-182.

Skema proses ozonasi dengan dan tanpa karbon aktif, dapat di lihat pada Gambar 3.1. Rangkaian alat terdiri atas: generator ozon, reaktor gelas silinder dengan diameter dalam 40 mm dan tinggi 450 mm, jaket pendingin dengan air mengalir yang dipompakan dari penangas air untuk mengatur dan menjaga suhu dalam reaktor. Reaktor ozonasi juga dilengkapi dengan aliran gas masuk, gas ke luar, masukan karbon aktif dan pestisida atau tempat pengambilan sampel dari atas. Untuk percobaan hidrolisis digunakan alat-alat gelas kimia dengan ukuran 1 liter.



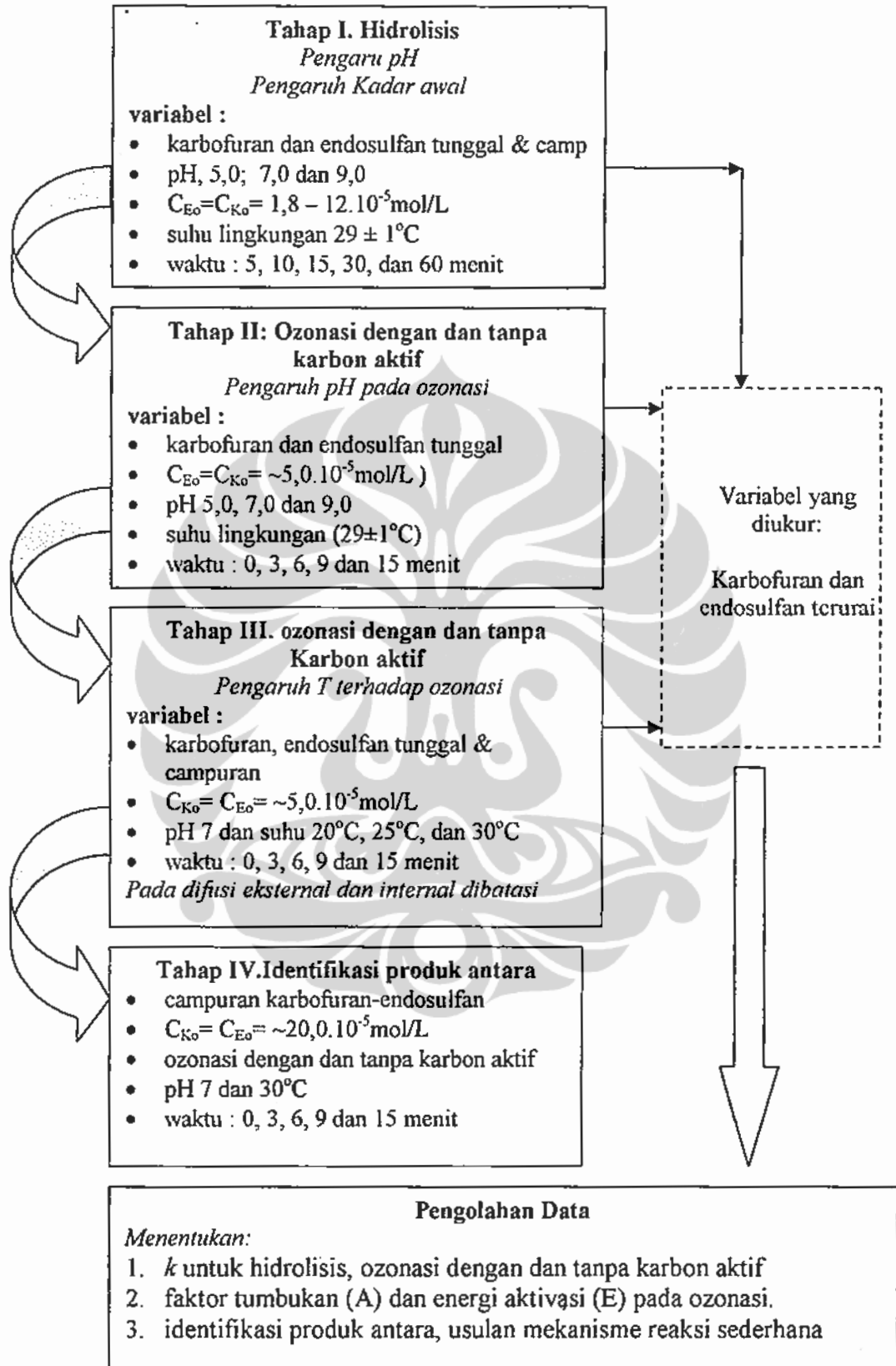
Gambar 3.1. Skema proses ozonasi dengan dan tanpa karbon aktif

3.2. PENGUMPULAN DAN ANALISIS DATA

Untuk mendapatkan bagaimana “Fenomena penyisihan campuran insektisida karbofuran dan endosulfan dengan teknik ozonasi” dengan dan tanpa karbon aktif, dilakukan pengumpulan data pada beberapa tahap percobaan.

3.2.1. Tahapan percobaan

Degradasi campuran karbofuran-endosulfan dilakukan dengan menggunakan 3 proses yaitu; proses hidrolisis, ozonasi tanpa karbon aktif dan ozonasi dengan karbon aktif dengan 4 tahap proses. 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 pada ozonasi campuran karbofuran dan endosulfan dengan dan tanpa karbon aktif pada pH 7 dan suhu 30°C.



Gambar 3. 2. Diagram alir tahapan penelitian

3.2.2. Hidrolisis karbofuran dan endosulfan

Pengumpulan data pada percobaan hidrolisis, ditujukan untuk mengevaluasi pengaruh hidrolisis pada laju penyisihan karbofuran dan endosulfan baik tunggal maupun campuran. Laju penyisihan pestisida pada pH dan suhu tetap melalui reaksi hidrolisis mengikuti orde satu atas kadar pestisida, persamaan tersebut dapat diperoleh pada lampiran L.1 persamaan (L.1-11) dan (L.1-12) sebagai berikut:

$$-r_{h,K} = \left(-\frac{dC_K}{dt} \right) = k_{h,K} C_K \quad \text{dan} \quad -r_{h,E} = \left(-\frac{dC_E}{dt} \right) = k_{h,E} C_E$$

dengan:

$$\frac{dC}{dt} = \text{Laju reaksi hidrolisis (mol.L}^{-1}\text{.menit}^{-1}\text{)}$$

$$C = \text{Kadar kontaminan (mol.L}^{-1}\text{)}$$

$$k_h = \text{Konstanta laju reaksi hidrolisis pada pH dan suhu tetap (menit}^{-1}\text{)}$$

Setelah diintegrasikan, persamaan (L.1-11) dan (L.1-12) dapat dinyatakan sebagai berikut:

$$-\ln \frac{C_K}{C_{K_0}} = k_{h,K} \cdot t \quad (\text{L.1-13})$$

$$-\ln \frac{C_E}{C_{E_0}} = k_{h,E} \cdot t \quad (\text{L.1-14})$$

C_{K_0} dan C_{E_0} adalah kadar karbofuran atau endosulfan awal (mol/L). C_K dan C_E adalah kadar karbofuran dan endosulfan pada waktu t . $k_{h,K}$ dan $k_{h,E}$ adalah tetapan laju reaksi hidrolisis keseluruhan karbofuran dan endosulfan. Berdasarkan persamaan (L.1-13) dan (L.1-14), diperlukan data C_{K_0} , C_{E_0} , C_E dan C_K untuk menentukan tetapan laju hidrolisis. Dari data tersebut, dapat dihitung $\ln(-C_K/C_{K_0})$ dan $\ln(-C_E/C_{E_0})$ dan kemudian diplotkan terhadap waktu (t). Selanjutnya, dengan metode least squares diperoleh $k_{h,K}$ dan $k_{h,E}$ sebagai slope dari garis lurus kurva tersebut. Pengambilan data C_E atau C_K dilakukan pada waktu proses 0, 5, 10, 15, 30 dan 60 menit melalui percobaan sebagai berikut:

Cara Kerja:

Larutan insektisida $1,8 \times 10^{-5}$ s/d 12×10^{-5} mol/L sebanyak 300 mL dan pH (5, 7, dan 9) ditetapkan dengan menggunakan larutan penyanggah (natrium hidroksida dan asam fosfat). Percobaan dilakukan selama 60 menit pada suhu $29 \pm 1^\circ\text{C}$, dan kadar insektisida yang bereaksi atau sisa dianalisis pada setiap 0, 5, 10, 15, 30 dan 60 menit dengan alat GC. Hal yang sama, juga dilakukan pada campuran karbofuran-endosulfan dengan kadar sebesar 12×10^{-5} mol/L pada pH 9 dan suhu $29 \pm 1^\circ\text{C}$.

3.2.3. Ozonasi karbofuran dan endosulfan

Proses ozonasi bertujuan mendegradasi karbofuran dan endosulfan tunggal dan campuran dengan dan tanpa karbon aktif. Untuk mengetahui laju degradasi karbofuran dan endosulfan tunggal melalui ozonasi pada pH dan suhu tetap, dapat digunakan persamaan (L.2-11) dan (L.2-12) pada lampiran L.2. Persamaan tersebut adalah sebagai berikut:

Untuk Tunggal:

$$-\frac{dC_K}{dt} = k'_{K, \text{ tunggal}} \cdot C_K \quad \text{dan} \quad -\frac{dC_E}{dt} = k'_{E, \text{ tunggal}} \cdot C_E$$

Persamaan (L.2-11) dan (L.2-12) setelah diintegrasikan dapat dinyatakan menjadi persamaan (L.2-17) dan (L.2-18) sebagai berikut:

$$\ln \left(\frac{C_{K_0}}{C_K} \right) = k'_{K, \text{ tunggal}} \cdot t$$

$$\ln \left(\frac{C_{E_0}}{C_E} \right) = k'_{E, \text{ tunggal}} \cdot t$$

C_{K_0} dan C_{E_0} adalah kadar karbofuran atau endosulfan awal (mol/L). C_K dan C_E adalah kadar karbofuran dan endosulfan pada waktu t . k'_K dan k'_E adalah tetapan laju degradasi keseluruhan karbofuran dan endosulfan. Berdasarkan persamaan (L.2-17) dan (L.2-18), diperlukan data C_{K_0} , C_{E_0} , C_E dan C_K untuk menentukan

tetapan laju degradasi karbofuran dan endosulfan. Dari data tersebut, dapat dihitung $\ln(-C_K/C_{K0})$ dan $\ln(-C_E/C_{E0})$, kemudian diplotkan menurut waktu (t). Selanjutnya, dengan metode least squares diperoleh k'_K dan k'_E sebagai slope dari garis lurus kurva tersebut.

Untuk Campuran:

Laju degradasi karbofuran dan endosulfan dalam campuran dapat ditetapkan menggunakan persamaan (L.2-17) dan (L.2-18). Asumsi karbofuran dan endosulfan bereaksi dalam larutan dengan ozon secara paralel dan sendiri-sendiri seperti reaksi karbofuran tunggal. Perbedaan antara tunggal dan campuran dalam hal ini adalah dari nilai k . Persamaan (L.2-17) dan (L.2-18) dapat ditulis sebagai berikut:

$$\ln \left(\frac{C_{K0}}{C_K} \right) = k_{K, \text{Campuran}} \cdot t$$

$$\ln \left(\frac{C_{E0}}{C_E} \right) = k_{E, \text{Campuran}} \cdot t$$

Pengaruh campuran dalam degradasi karbofuran dan endosulfan dapat juga dinyatakan, karena terjadi reaksi secara bersamaan dan berinteraksi antara keduanya sehingga laju degradasi karbofuran dan endosulfan dinyatakan sebagai berikut:

$$-r_{K,(2),\text{Camp.}} = -\frac{dC_K}{dt} = k_{K,(2),\text{camp.}} \cdot C_K^i \cdot C_E^j \cdot C_{O_3}^k \quad (\text{L.2-21})$$

$$-r_{E,(2),\text{Camp.}} = -\frac{dC_E}{dt} = k_{E,(2),\text{camp.}} \cdot C_E^l \cdot C_K^m \cdot C_{O_3}^n \quad (\text{L.2-22})$$

Penurunan persamaan tersebut di atas lebih lanjut dapat dilihat pada lampiran L.2.2, sehingga akhirnya diperoleh persamaan sebagai berikut:

$$\ln \left(\frac{-\frac{dC_K}{dt}}{C_K} \right)_{\text{Campuran}} = \ln k'_{K,(2),\text{camp.}} + j \cdot \ln C_E \quad (\text{L.2-27})$$

$$\ln \left(\frac{-\frac{dC_E}{dt}}{C_E} \right)_{\text{Campuran}} = \ln k''_{E(2),\text{camp}} + m \ln C_K \quad (\text{L.2-28})$$

Berdasarkan persamaan (L.2-27) dan (L.2-28), diperlukan data C_{K0} , C_{E0} , C_E dan C_K , untuk menentukan tetapan laju degradasi karbofuran ($k''_{K(2),\text{camp}}$) dan endosulfan ($k''_{E(2),\text{camp}}$) dalam campuran dan orde reaksi karbofuran (m) dalam larutan endosulfan serta orde endosulfan (j) dalam larutan karbofuran. Dari data tersebut, dapat ditentukan $-\frac{dC_K}{dt}$ dan $-\frac{dC_E}{dt}$ dari kurva antara C_K dan C_E

terhadap t . Selanjutnya $\ln \left(\frac{-\frac{dC_K}{dt}}{C_K} \right)_{\text{Campuran}}$ dapat dihitung dan diplotkan menurut

$\ln C_E$, sedangkan $\ln \left(\frac{-\frac{dC_E}{dt}}{C_E} \right)_{\text{Campuran}}$ atas $\ln C_K$, dengan metode least squares

diperoleh ($k''_{K(2),\text{camp}}$) dan ($k''_{E(2),\text{camp}}$) sebagai intersep dan orde vreaksi (m atau j) sebagai slope dari garis lurus kurva tersebut.

Pengaruh suhu dan katalis pada laju reaksi, dilakukan dengan menggunakan persamaan Arrhenius (2.30) sebagai berikut:

$$k = A e^{-\frac{E}{RT}}$$

dengan:

A = faktor tumbukan

E = energi aktivasi (J/mol atau kalori/mol)

R = konstanta gas = 8,314 J/mol.°K = 1,987 kalori/mol °K

T = suhu mutlak, °K

Persamaan (2.30) dapat ditulis sebagai berikut:

$$\ln k = \ln A - \frac{E}{R} \left(\frac{1}{T} \right)$$

Energi aktivasi dapat ditentukan dengan mengkurvakan $\ln k$ atas $1/T$, dengan menggunakan regresi linear, $-E/R$ diperoleh sebagai slope dan A sebagai intersep kurva tersebut. Pengaruh suhu dapat dinyatakan dalam persamaan laju degradasi karbofuran dan endosulfan pada persamaan (2.31 dan 2.32) sebagai berikut:

$$-r_K = A \cdot \exp\left(\frac{-E_K}{R.T}\right) \cdot C_K \quad \text{dan} \quad -r_E = A \cdot \exp\left(\frac{-E_E}{R.T}\right) \cdot C_E$$

Degradasi campuran karbofuran-endosulfan melalui ozonasi dengan dan tanpa karbon aktif, diawali dengan melakukan uji adsorpsi dan penentuan daerah reaksi kimia, kemudian dilanjutkan dengan degradasi karbofuran dan endosulfan dan identifikasi produk antara melalui ozonasi dengan dan tanpa karbon aktif sebagai berikut:

3.2.3.1. Uji adsorpsi dan penentuan daerah reaksi kimia

Uji adsorpsi dan penentuan daerah reaksi kimia dilakukan dengan menggunakan larutan endosulfan. Percobaan adsorpsi ditunjukkan, untuk mengetahui pengaruh adsorben karbon aktif pada adsorpsi endosulfan. Penentuan variabel-variabel yang tidak memberikan pengaruh difusi eksternal dan internal, dilakukan dengan cara pemilihan kecepatan pengaduk dan ukuran partikel karbon aktif pada degradasi kimia endosulfan melalui ozonasi. Pada percobaan ini diperoleh data C_{E0} dan C_E pada setiap ukuran karbon aktif dan RPM pengadukan, melalui percobaan sebagai berikut.

Uji adsorpsi

Uji adsorpsi endosulfan pada adsorben karbon aktif dilakukan pada ukuran partikel karbon aktif sebesar 0,2-0,3 mm sebanyak 0,5 g, kadar awal endosulfan sebesar $5,6749 \times 10^{-5}$ mol/L dalam 300 ml air tanpa mineral, pH 7,0 dan suhu 30°C. Proses berlangsung selama 15 menit sambil diaduk, kemudian analisis kadar endosulfan sisa (C_E) yang dilakukan pada menit 0, 3, 6, 10 dan 15, menggunakan kromatografi gas (GC).

Data yang diperoleh digunakan untuk mengevaluasi banyaknya endosulfan yang tersisihkan (C_E/C_{E_0}) dan di kurvakan atas waktu (t). Evaluasi pengaruh adsorpsi dilakukan dengan membandingkan dengan hasil hidrolisis pada kadar endosulfan awal dan kondisi percobaan dalam kurva yang sama.

Penentuan daerah kinetika kimia

Penentuan daerah kinetika kimia, bertujuan mencari variabel-variabel yang dapat membatasi atau meminimasi pengaruh difusi eksternal dan difusi internal. Dengan demikian, data kinetika kimia yang diperoleh benar-benar hanya dipengaruhi oleh reaksi kimia. Percobaan untuk membatasi daerah difusi eksternal dan internal dilakukan, setelah dipastikan bahwa transfer massa gas ozon ke dalam larutan sudah dikontrol dengan baik yaitu dengan, (1) difuser keramik berpori yang diperuntukkan sebagai alat transfer ozon ke dalam larutan, (2) pengaduk magnetik, supaya gas ozon, partikel karbon aktif, dan reaktan gas ozon bercampur homogen. Jumlah ozon dalam larutan pada berbagai pH (data pada L.5.2.), dan pada suhu 20, 25 dan 30°C (data pada L.5.3.).

Percobaan untuk membatasi difusi eksternal dan internal pada ozonasi dengan karbon aktif, dilakukan pada ukuran partikel karbon aktif (≤ 2 ; 0,2-0,3; 0,3-0,4; 0,4-0,5 dan 0,5-0,7mm) dan kecepatan pengaduk (450; 550; 650; 750 dan 850 rpm) selama 60 menit proses. Evaluasi data, dilakukan dengan mengkurvakan konversi endosulfan ($X_E=1-C_E/C_{E_0}$) atas waktu (t). Ukuran partikel atau rpm pengadukan yang tidak memberikan perubahan nilai X_E , digunakan sebagai variabel tetap dalam percobaan studi kinetika kimia ozonasi dengan karbon aktif. Oleh karena itu, diperlukan data kadar endosulfan awal (C_{E_0}) dan kadar endosulfan akhir setelah ozonasi selama t menit (C_E) pada setiap ukuran partikel dan rpm pengadukan, data tersebut dapat diperoleh melalui percobaan berikut:

Cara kerja pemilihan ukuran karbon aktif

Penjenuhan gas ozon dalam 300 mL air bebas mineral dilakukan selama 30 menit pada pH 7,0 dan kecepatan pengadukan 800 rpm. Selanjutnya 0,5 g karbon aktif ukuran 0,2-0,3 mm dan 0,6 mL larutan endosulfan kadar \pm

$2,6238 \times 10^{-2}$ mol/L ditambahkan ke dalam reaktor sambil diaduk, sehingga endosulfan dalam larutan menjadi $5,5493 \times 10^{-5}$ mol/L. Ozon dialirkan secara terus menerus sampai menit ke-90. Kadar endosulfan sisa dianalisis menggunakan kromatografi gas (GC) pada menit ke 90. Cara yang sama, juga dilakukan untuk partikel karbon aktif 0,3-0,4 mm; 0,4-0,5 mm dan <0,2 mm.

Cara kerja pemilihan kecepatan pengaduk

Penjenuhan gas ozon dalam 300 mL air bebas mineral dilakukan selama 30 menit pada pH 7,0 dan kecepatan pengadukan 450 rpm. Selanjutnya karbon aktif 0,5 g ukuran 0,2-0,3 mm (ukuran yang dipilih dan tidak memberikan pengaruh difusi) dan 0,6 mL larutan endosulfan $\pm 2,6238 \times 10^{-2}$ mol/L ditambahkan sambil diaduk, sehingga endosulfan dalam larutan menjadi $5,5493 \times 10^{-5}$ mol/L. Ozon dialirkan secara terus menerus sampai menit ke-90 endosulfan sisa dianalisis dengan kromatografi gas (GC). Cara yang sama, juga dilakukan untuk kecepatan pengaduk 550 rpm, 650 rpm, 750 rpm dan 850 rpm.

3.2.3.2. Degradasi karbofuran dan endosulfan

Degradasi campuran karbofuran-endosulfan melalui ozonasi dengan dan tanpa karbon aktif, pertama dilakukan pengaruh pH pada degradasi karbofuran dan endosulfan tunggal. Kemudian, dilanjutkan pengaruh suhu pada degradasi karbofuran dan endosulfan baik tunggal maupun campuran, pada pH 7. Identifikasi produk antara ozonasi campuran karbofuran-endosulfan dilakukan pada pH 7 dan suhu 30°C.

Percobaan ini bertujuan menentukan parameter kinetika yaitu nilai k pada berbagai pH (5, 7 dan 9) pada suhu $29 \pm 1^\circ\text{C}$, kemudian k , E_a dan A pada pH 7 dan suhu (20, 25 dan 30°C). Parameter kinetika tersebut ditetapkan dengan menggunakan persamaan (L.2-17), (L.2-18) untuk tunggal dan persamaan (L.2-17), (L.2-18) dan (L.2-27), (L.2-28) serta persamaan 2.35 untuk campuran. Oleh karena itu, diperlukan data C_{K_0} atau C_{E_0} dan C_E atau C_K pada waktu proses 0, 3, 6, 9, dan 15 menit melalui percobaan sebagai berikut:

Cara kerja

Penjenuhhan gas ozon dalam 300 mL air bebas mineral dilakukan selama 30 menit dengan kecepatan pengadukan 750 rpm. Selanjutnya, 0,6 mL endosulfan $\pm 2,6238 \times 10^{-2}$ mol/L ditambahkan ke dalam reaktor sambil diaduk sehingga endosulfan dalam larutan menjadi $4,9151 \times 10^{-5}$ mol/L atau untuk karbofuran menjadi $4,5 \times 10^{-5}$ mol/L. Ozon dialirkan secara terus menerus sampai menit ke-45, dan endosulfan sisa dianalisis mulai menit ke-30, 33, 36, 39 dan 45 menit menggunakan kromatografi gas (GC). Cara kerja yang sama juga dilakukan atas ozonasi dengan karbon aktif dan pemasukkan 0,5 g karbon aktif ukuran 0,2-0,3 mm dilakukan lebih dahulu dari larutan insektisida.

(Catatan pada pemilihan pH Kadar endosulfan 18×10^{-6} mol/L)

3.2.3.3. Identifikasi produk antara

Identifikasi produk antara ozonasi dengan dan tanpa karbon aktif, dilakukan terhadap campuran karbofuran-endosulfan dengan cara kerja sama seperti uji kinetika. Dalam percobaan ini, digunakan kadar karbofuran dan endosulfan awal 4 kali lebih besar dari percobaan uji kinetika kimia. Identifikasi produk antara dilakukan pada menit ke-35 dan menit ke-45 menggunakan GC/MS.

3.3. ALAT ANALISIS

Degradasi campuran karbofuran-endosulfan melalui ozonasi dilakukan dengan menggunakan alat GC untuk kadar insektisida, GC/MS untuk identifikasi dan iodometri untuk ozon (Standardisation Committee-Europe, 1992).

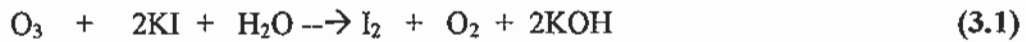
3.3.1. Gas kromatografi (GC) dan Spektrometri masa (GC/MS)

GC yang digunakan dalam penelitian ini adalah Shimatsu 2010 dan GC/MS-QP2010. Spesifikasi dan kondisi analisis sampel dapat dilihat pada L.4-1 dan secara umum preparasi sampel endosulfan dilakukan dengan menggunakan larutan N-heksan, sedangkan untuk karbofuran dilakukan derivatisasi

sampel sehingga membentuk senyawa fenol. Cara kerja preparasi sampel karbofuran dapat dilihat pada L.3-1.

3.3.2. Iodometri

Analisis iodometri atas sampel, dilakukan untuk mengetahui kadar ozon terlarut dan reaksi yang terjadi adalah sebagai berikut:



dari persamaan (3.1) dan persamaan (3.2) dapat dijelaskan bahwa:



Sehingga:

$$1 \text{ ml.M O}_3 = 2 \text{ ml.M Thio}$$

$$\text{O}_3 = \frac{2(\text{ml.Larutan Thio}) \times [\text{Thio}] \text{mol/L}}{\text{ml.sampel}} \times 48 \text{ gram/mol}$$

$$\text{O}_3 = \dots \dots \dots \text{ gram/L}$$

Cara kerja menentukan ozon jenuh

Penjenuhan ozon dilakukan pada berbagai pH dan suhu percobaan. Larutan yang telah jenuh dengan gas ozon, diambil sebanyak 5 mL dan dicampur dengan 10 mL larutan KI 20% pada pH 2 dengan penambahan asam sulfat dan indikator amilum. Kemudian, dititrasikan dengan larutan Natrium tiosulfat 0,1 Normal sampai terbentuk warna biru keunguan dan dicatat pemakaian larutan Natrium tiosulfat.

BAB IV

HASIL DAN PEMBAHASAN

Fenomena penyisihan insektisida karbofuran dan endosulfan dalam air secara ozonasi dengan karbon aktif diamati melalui 3 proses yaitu: hidrolisis, ozonasi dengan karbon aktif dan ozonasi tanpa karbon aktif. Penelitian dilakukan empat tahap dan diawali dengan melihat pengaruh pH pada ketiga proses, uji adsorpsi dan penentuan daerah kinetika kimia pada proses ozonasi. Kemudian dilanjutkan, pengambilan data kinetika kimia pada berbagai suhu dan identifikasi produk antara ozonasi campuran karbofuran-endosulfan pada pH 7,0 dan suhu 30°C dengan dan tanpa karbon aktif.

Data yang diperoleh digunakan untuk menentukan tetapan laju degradasi karbofuran dan endosulfan tunggal dan campuran melalui proses hidrolisis (k_h), ozonasi dengan karbon aktif (k''), dan ozonasi tanpa karbon aktif (k'). Energi aktivasi (E_a) dan faktor tumbukan (A) reaktan karbofuran dan endosulfan ditentukan pada ozonasi dengan dan tanpa karbon aktif pada suhu 20, 25 dan 30°C dan pH 7. Kemudian, perkiraan alur reaksi dilakukan pada hidrolisis campuran karbofuran-endosulfan, ozonasi campuran karbofuran-endosulfan dengan dan tanpa karbon aktif pada suhu 30°C dan pH 7,0.

4.1. HIDROLISIS KARBOFURAN DAN ENDOSULFAN

Karbofuran dan endosulfan di perairan berbahaya bagi biota akuatik, seperti ikan dan lingkungannya (EPA, 2000; Gilliom *et al.*, 1999). Karbofuran dan endosulfan mengalami transformasi membentuk lebih dari satu struktur kimia baru yang sukar terdegradasi dan lebih bersifat racun dari senyawa awalnya. Transformasi kontaminan di lingkungan perairan dapat melalui hidrolisis, oksidasi, dan biotransformasi (Gilliom *et al.*, 1999; Connell dan Miller, 1995). Studi degradasi karbofuran dan endosulfan melalui proses hidrolisis dipelajari untuk mengetahui hal-hal yang berhubungan dengan: (1) pengaruh pH pada hidrolisis karbofuran dan endosulfan, (2) pengaruh kadar awal insektisida pada laju

penyisihan karbofuran dan endosulfa, (3) pengaruh hidrolisis campuran karbofuran-endosulfan pada laju penyisihan masing-masing insektisida

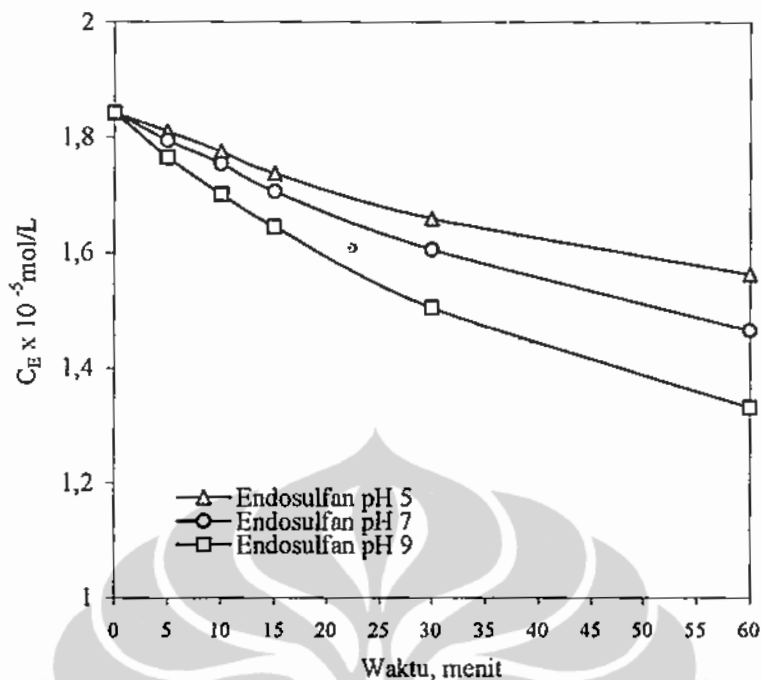
4.1.1. Pengaruh pH pada hidrolisis karbofuran dan endosulfan

Gambar 4.1 dan 4.2 adalah pengaruh pH pada laju hidrolisis karbofuran dan endosulfan. Gambar tersebut memperlihatkan semakin besar pH semakin cepat laju hidrolisis karbofuran dan endosulfan (Enjarlis *et al.*, 2006, 2007a; Siddaramappa *et al.*, 1979) mengikuti orde satu seperti umumnya hidrolisis pestisida (La Grega *et al.*, 2001). Tetapan laju hidrolisis (k_h) karbofuran dan endosulfan ditentukan dengan menggunakan persamaan (L.1-13) dan (L.1-14) yang diperoleh dari lampiran L.1 halaman L.1-2 sebagai berikut:

$$-\ln \frac{C_K}{C_{K_0}} = k_{h,K} \cdot t \quad \text{dan} \quad -\ln \frac{C_E}{C_{E_0}} = k_{h,E} \cdot t$$

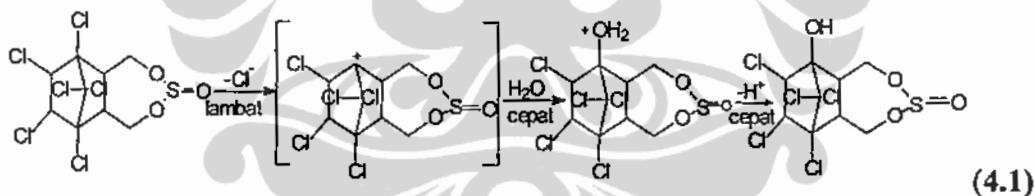
Tetapan laju hidrolisis (k_h) diperoleh sebagai slope dari kurva $\ln(C_K/C_{K_0})$ Vs waktu (t) pada Gambar 4.3 dan 4.4 serta Tabel 4.1. Dari Gambar dan Tabel tersebut diperoleh bahwa pada kondisi asam nilai k_h kedua insektisida lebih kecil dibandingkan pada kondisi netral dan basa. Pada pH relatif kecil terjadi protonisasi molekul karbofuran dan endosulfan oleh H_3O^+ dan akibatnya kedua insektisida menjadi stabil. Kestabilan karbofuran terjadi pada pH 6 dan endosulfan pada pH 4 (Extoxnet, 2000a dan 2000b).

Hidrolisis pestisida adalah reaksi substitusi nukleofil unimolekular (SN1) oleh nukleofil OH pada elektrofil. Reaksi terjadi dengan cara menggantikan posisi *leaving group* atau gugus kelana (GK) oleh nukleofil (OH^-) dari molekul air. GK pada karbofuran adalah $CH_3-NH-COO^-$ dan pada endosulfan sebagai GK atom Cl dan $-O-SOO^-$. Reaksi substitusi nukleofilik unimolekular (SN1) terjadi melalui (1) Tahap pematangan halida menjadi sepasang ion (ionisasi) dan karbonium, (2) tahap penggabungan karbonium dengan (substitusi nukleofil), dan (3) tahap lepasnya H^+ (reaksi asam basa) (Fessenden, 1986). Mekanisme reaksi hidrolisis karbofuran dan endosulfan dinyatakan pada persamaan reaksi 4.1 dan 4.2.

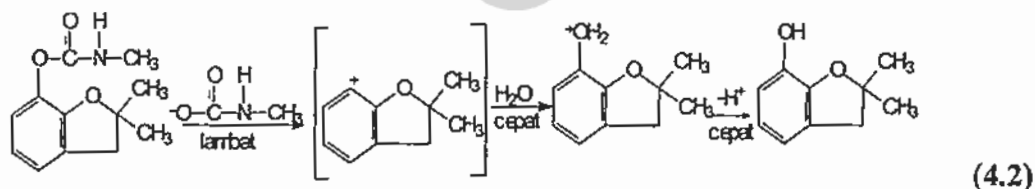


Gambar 4.1. Laju hidrolisis endosulfan pada $C_{E0} 1,8 \times 10^{-5}$ mol/L, suhu $29 \pm 1^\circ\text{C}$ dan berbagai pH

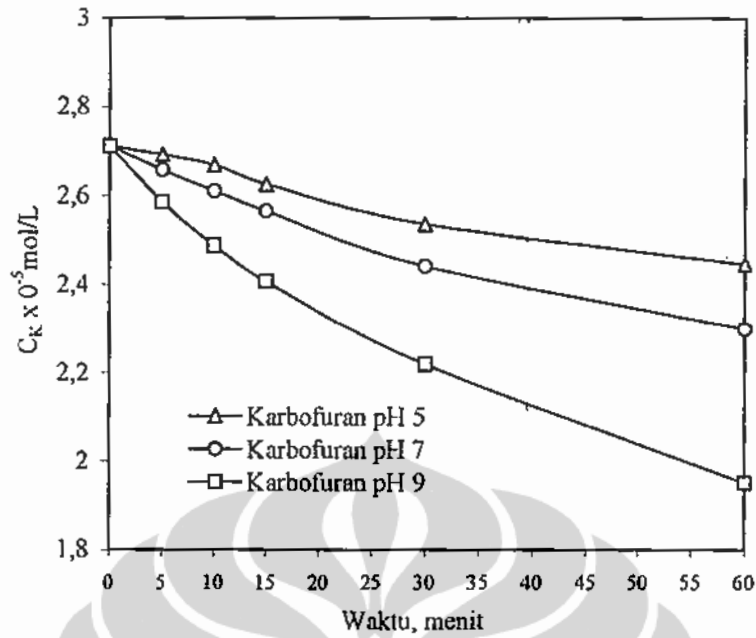
Hidrolisis Endosulfan



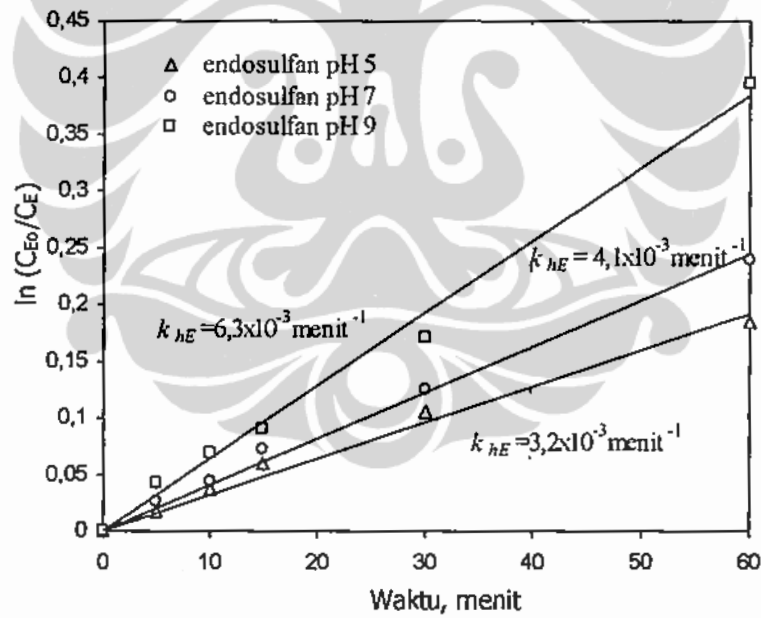
Hidrolisis karbofuran



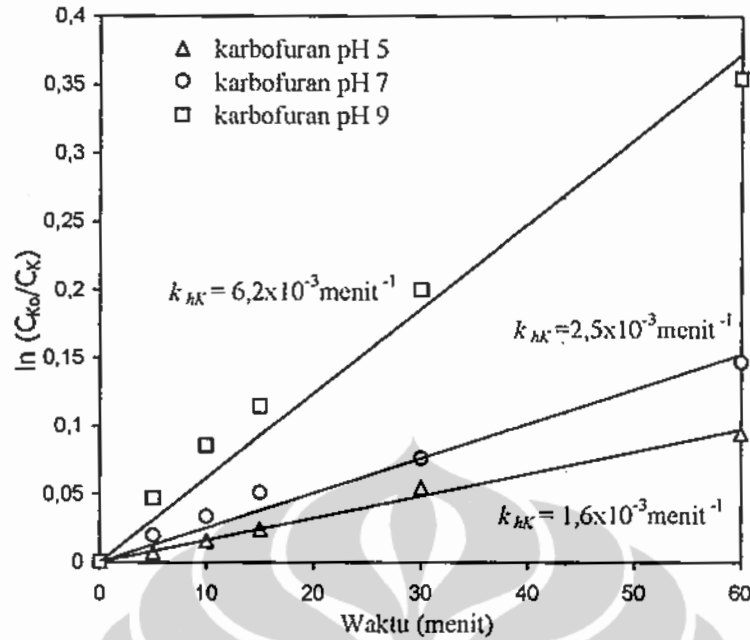
Dari mekanisme reaksi dapat dilihat, tahap penentu laju hidrolisis adalah tahap lepasnya GK, jika GK sangat mudah terionisasi maka reaksi hidrolisis berlangsung cepat. Jadi pada proses hidrolisis GK yang dimiliki suatu senyawa sangat menentukan laju hidrolisis senyawa tersebut.



Gambar 4.2. Laju hidrolisis karbofuran pada $C_{K_0} 2,7 \times 10^{-5}$ mol/L, suhu $29 \pm 1^\circ\text{C}$ dan berbagai pH



Gambar 4.3. Hubungan $\ln(C_{E_0}/C_E)$ dengan waktu hidrolisis endosulfan secara tunggal pada suhu ($29 \pm 1^\circ\text{C}$) dan berbagai pH



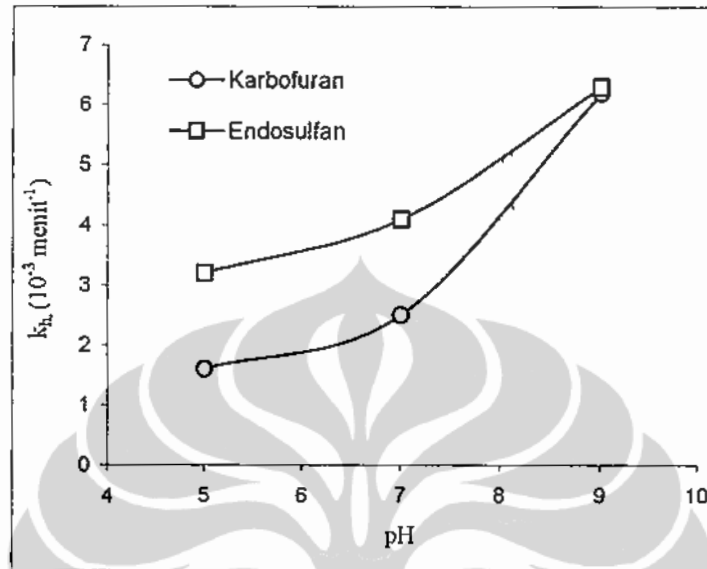
Gambar 4.4. Hubungan $\ln(C_{ko}/C_k)$ dengan waktu hidrolisis karbofuran tunggal pada suhu $(29 \pm 1^\circ\text{C})$ dan berbagai pH

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

Gambar 4.5 memperlihatkan pengaruh pH pada tetapan laju hidrolisis (k_h) karbofuran dan endosulfan. Dari Gambar tersebut dapat dilihat karbofuran lebih sensitif pada kenaikan pH dibandingkan endosulfan (Enjarlis *et al.*, 2006). Hal ini terjadi karena GK ($\text{CH}_3\text{-NH-COO}^-$) karbofuran adalah konjugat dari asam lemah, yang relatif lebih lambat terionisasi dan meninggalkan grupnya. GK endosulfan (-Cl dan -O-SOO) adalah konjugat dari asam kuat, relatif lebih cepat terionisasi dan termasuk deret GK yang mudah meninggalkan grupnya (Fessenden, 1986). Pada pH meningkat jumlah nukleofil kuat OH^- semakin banyak akibatnya $\text{CH}_3\text{-NH-COO}^-$ semakin basa dan mudah terionisasi, sementara itu

endosulfan mempunyai GK yang baik (Cl dan -OSO₂-) dan relatif lebih mudah digeser oleh ⁻OH. Dengan demikian peningkatan pH kecil pengaruhnya dibandingkan pengaruh kenaikan pH atas karbofuran.



Gambar 4.5. Hubungan nilai tetapan laju degradasi karbofuran dan endosulfan pada pH (5, 7, dan 9) dan suhu ($29 \pm 1^\circ\text{C}$).

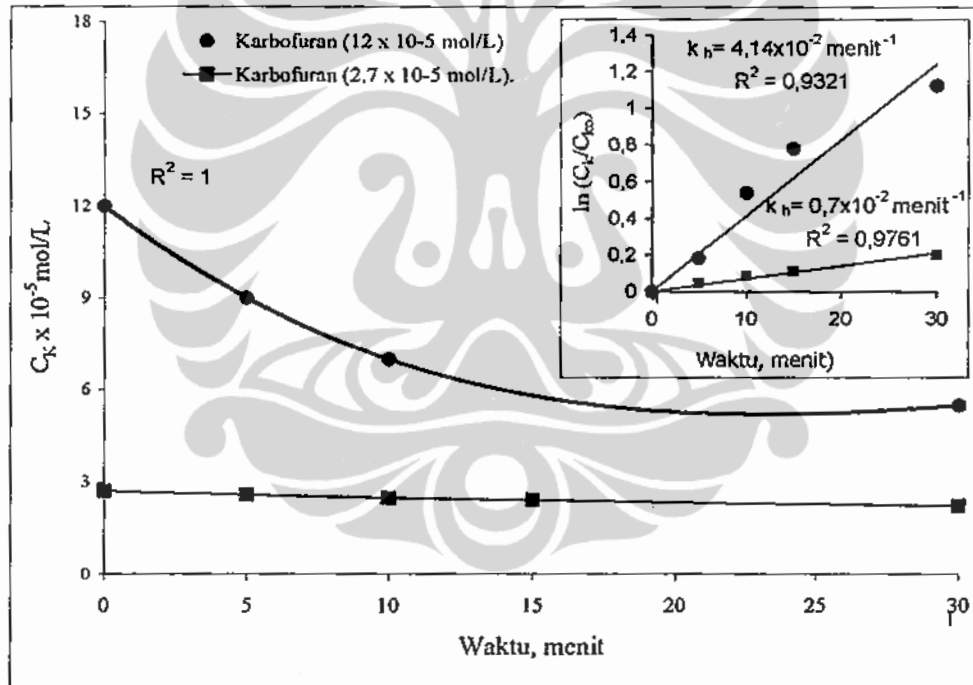
4.1.2. Pengaruh kadar awal pada laju penyisihan karbofuran dan endosulfan

Gambar 4.6, 4.7, dan Tabel 4.2 adalah pengaruh kadar karbofuran dan endosulfan pada laju penyisihan insektisida melalui hidrolisis. Gambar dan Tabel tersebut digunakan sebagai dasar untuk menentukan kadar awal pada percobaan degradasi pestisida ozonasi dan sekaligus melihat perbedaan proses hidrolisis insektisida pada kadar yang relatif besar dan kadar relatif kecil. Secara umum Gambar tersebut memperlihatkan, pada kadar awal relatif lebih besar ($\sim 12 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$) laju penyisihan kedua insektisida lebih cepat dan memberikan pengaruh yang signifikan pada laju hidrolisis, dibandingkan hidrolisis pada kadar rendah ($1,8 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$) (Enjarlis *et al.*, 2006). Hal ini terjadi karena, pada kadar lebih besar jumlah molekul lebih banyak akibatnya, tumbukan antara molekul-molekul menjadi lebih besar dan reaksi berlangsung lebih cepat. Namun demikian kedua insektisida ini oleh menurut PP.NO. 20. 1990 hanya diperbolehkan ada dalam air golongan III minum 0,1 ppm ($2,5 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$) untuk organo-klorida dan golongan karbamat, sementara itu di lingkungan kontaminan organik dalam

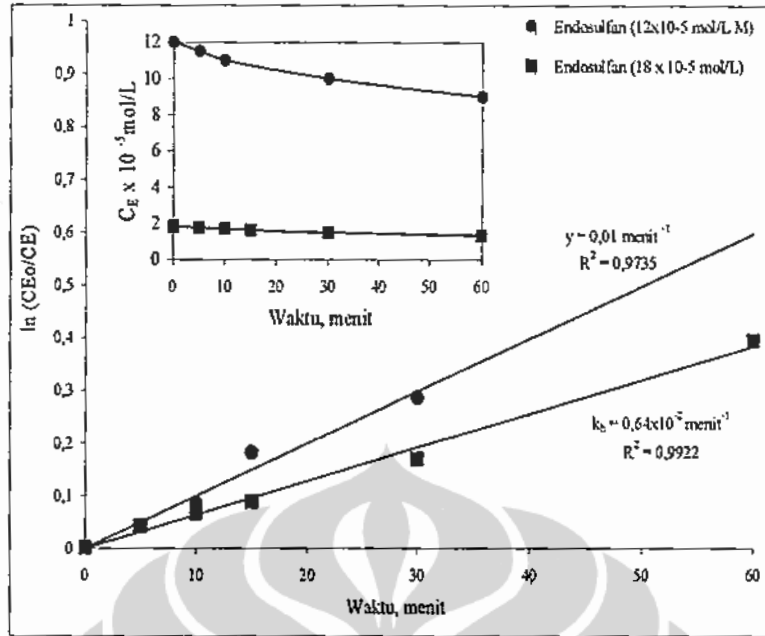
kesetimbangan dengan kadar 5×10^{-5} mol/L (10 ppm). Berdasarkan hal tersebut supaya hasil pengolahan memenuhi baku mutu lingkungan, dipilih kadar endosulfan dan karbofuran untuk proses ozonasi sebesar $\pm 5,0 \times 10^{-5}$ mol/L (C_{K_0} $4,5 \times 10^{-5}$ mol/L dan C_{E_0} $5,5 \times 10^{-5}$ mol/L)

Tabel 4.2. Tetapan laju hidrolisis karbofuran dan endosulfan pada C_0 berbeda, pH 9,0 dan suhu $29 \pm 1^\circ\text{C}$

C_0 , mol/L	k_h , menit ⁻¹	
	karbofuran	endosulfan
$12, \times 10^{-5}$	$4,14 \times 10^{-2}$	$1,0 \times 10^{-2}$
$2,7 \times 10^{-5}$	$0,70 \times 10^{-2}$	-
$1,8 \times 10^{-5}$	-	$0,64 \times 10^{-2}$



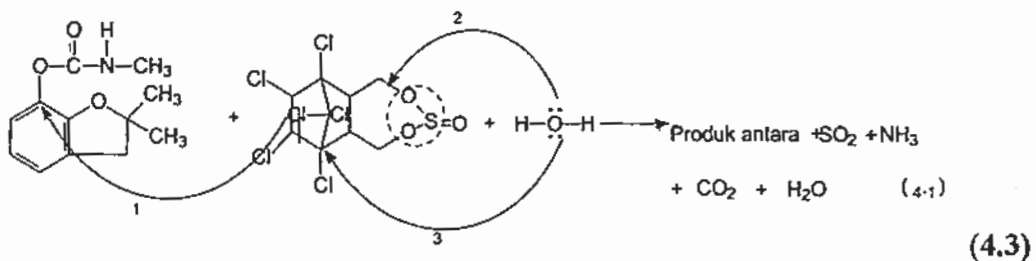
Gambar 4.6. Laju hidrolisis karbofuran pada C_{K_0} 12.10^{-5} mol/L dan $2,7.10^{-5}$ mol/L, pH 9,0 dan suhu $29 \pm 1^\circ\text{C}$



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

4.1.3. Pengaruh interaksi campuran karbofuran-endosulfan pada penyisihan karbofuran dan endosulfan.

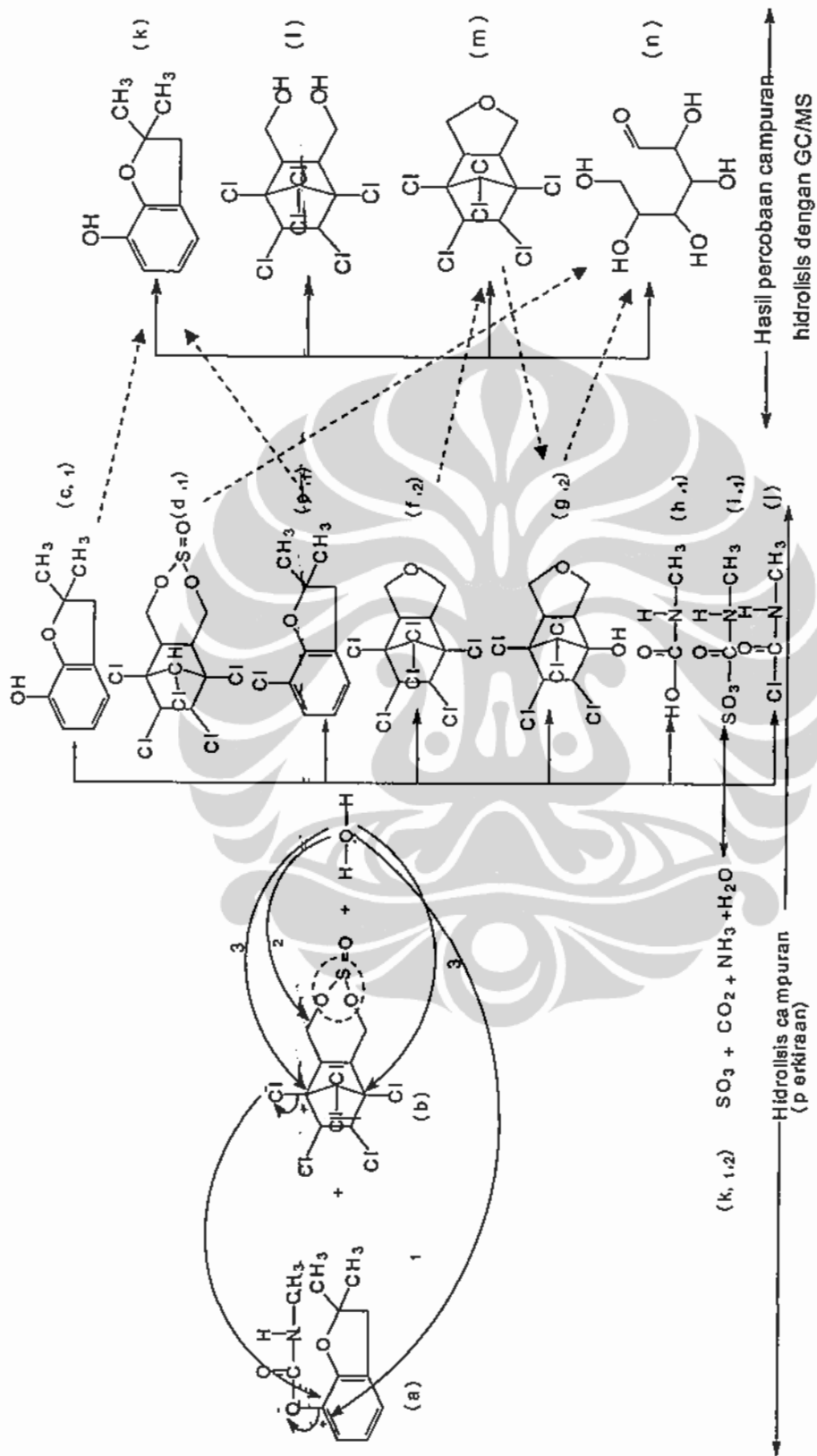
Gambar 4.8 dan 4.9 adalah pengaruh interaksi campuran karbofuran-endosulfan pada laju penyisihan insektisida. Gambar tersebut memperlihatkan, bahwa interaksi karbofuran-endosulfan dalam proses hidrolisis dapat meningkatkan laju penyisihan masing-masing insektisida dibandingkan hidrolisis secara tunggal (Enjarlis *et al.*, 2006). 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 terjadi karena adanya reaksi antara gugus seperti persamaan 4.3 sebagai berikut:



Enjarlis (2008), Fenomena Penyisihan Campuran Insektisida (Karbofuran- Endosulfan) dengan Teknik Ozonasi

Reaksi (4.3) terjadi karena pergeseran GK karbofuran dan endosulfan oleh nukleofil OH^- pada posisi ikatan $-\text{C}-\text{OCOONHCH}_3$ pada karbofuran, posisi $-\text{C}-\text{OSOO}-$ dan $-\text{C}-\text{Cl}$ pada endosulfan. GK endosulfan lebih cepat dan mudah meninggalkan molekul endosulfan dibandingkan GK karbofuran, karena GK endosulfan (Cl) bersifat sangat elektronegatif dan termasuk GK yang baik meninggalkan molekulnya serta berfungsi sebagai nukleofil dan oksidator (Solomons, 1986 dan Fessenden, 1986). Cl yang sudah terpisah dari endosulfan berinteraksi dengan molekul karbofuran pada posisi $-\text{C}-\text{OCOONHCH}_3$ secara nukleofil. Posisi GK endosulfan yang telah ditinggalkan Cl digantikan oleh H atau OH^- dari air dan tergantung kondisi pH larutan, demikian seterusnya sampai semua khlor lepas (deklorinasi) dari endosulfan. Dengan demikian, laju hidrolisis masing-masing insektisida dalam campuran berlangsung lebih cepat, karena di samping terjadi reaksi substitusi nukleofilik oleh OH^- juga reaksi interaksi antara GK masing-masing insektisida. Perkiraan senyawa hasil interaksi antara karbofuran dengan endosulfan secara hidrolisis dan hasil analisis dengan GC/MS dapat dilihat pada Skema 4.1.

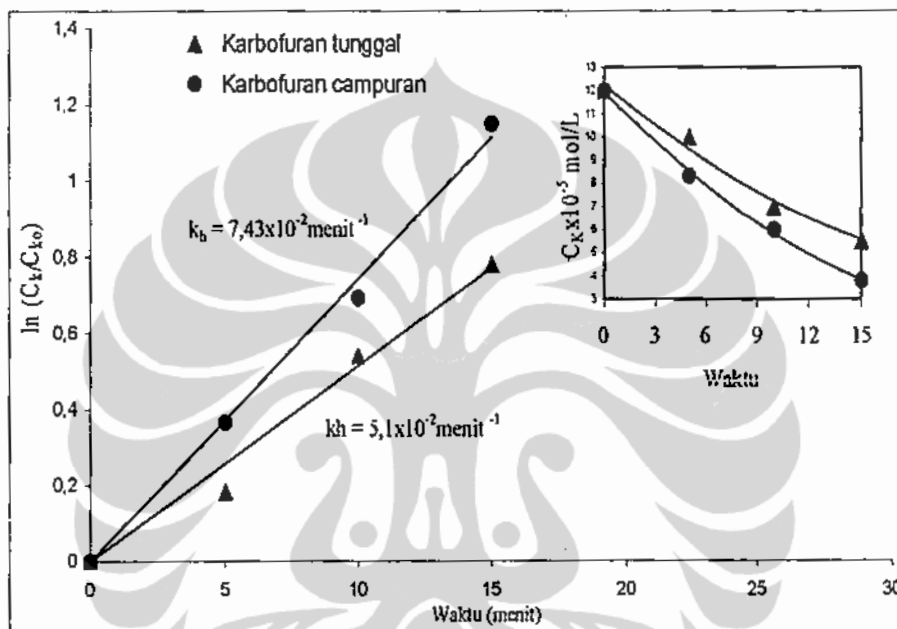
Skema 4.1. Hidrolisis campuran karbofuran-endosulfan diperkirakan menghasilkan senyawa berikut yaitu: *karbofuran fenol* (c,1), *karbofuran khlorida* (d,1), *3,4,5,6,7,-pentakhlorobicyclo[2.2.1]-5-heptene-2* (e,1), *4,5,6,7,7-pentakhlorobicyclo[2.2.1]-4-dihidroksi-5-heptene-2* (f,2), dan *asam karbamat*. Pada hasil percobaan hidrolisis campuran karbofuran-endosulfan dengan GC/MS beberapa senyawa yang terdeteksi adalah: *karbofuran fenol*, *endodiol*, *4,5,6,7,8-hexakhloro-1,3,3a,4,7,7a-hexahydro* dan *D-Allosa(k)*. Dari senyawa hasil hidrolisis yang diprediksi, hanya senyawa *karbofuran fenol* dan *endodiol* yang terdeteksi. Hal ini disebabkan produk antara yang diperkirakan adalah senyawa yang termasuk tidak stabil, sehingga masih dapat berubah karena nukleofilik OH^- tersedia dalam jumlah yang sangat berlebihan.



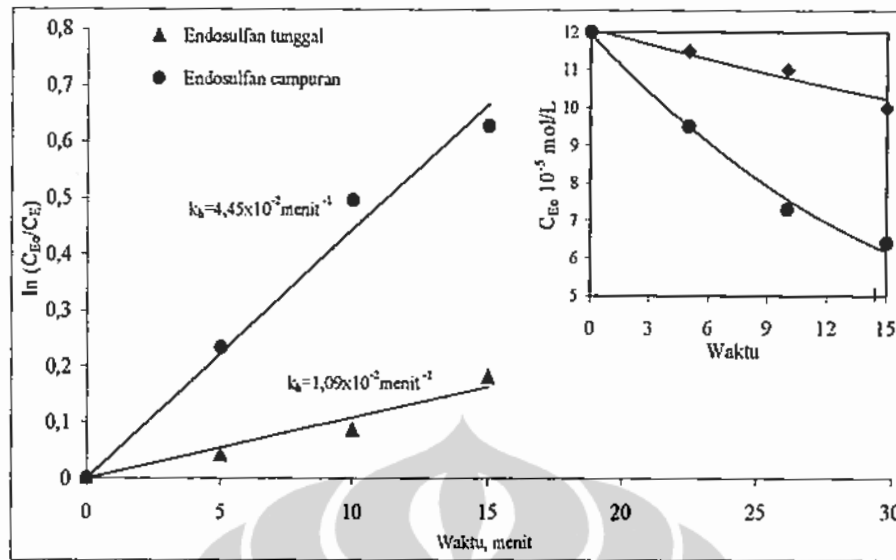
Skema 4.1.1. Interaksi campuran karbofuran-endosulfan dan hasil analisis menggunakan GC/MS.

Enjarlis (2008), Fenomena Penyisihan Campuran Insektisida Karbofuran dan Endosulfan dengan Teknik Ozonasi,

Contoh produk *endosulfan ether* (m) senyawa ini dihasilkan dari hidrolisis lanjut *endodiol*(l), sedangkan *D-Allosa* (n) dihasilkan dari dekhlorinasi lanjut senyawa *4,5,7,7-tetraklorobicyclo[2.2.1]-4,6-dihidroksi-5-heptene-2*. Kemudian senyawa karbofuran khlorida (c,2) dan karbofuran sulfida (d,1) kedua senyawa ini juga tidak terdeteksi oleh GC/MS, hal ini disebabkan Cl dan SO₃ terlepas kembali oleh nukleofilik OH⁻ yang tersedia dalam jumlah yang sangat berlebih.



Gambar 4.8. Hubungan $\ln(C_{K0}/C_K)$ pada waktu hidrolisis karbofuran tunggal dan campuran pada $C_{K0} 12 \cdot 10^{-5}$ mol/L, pH 9,0 dan $29 \pm 1^\circ\text{C}$.



Gambar 4.9. Hubungan $\ln(C_{E0}/C_E)$ pada waktu hidrolisis endosulfan tunggal dan campuran pada $C_{E0} 12 \cdot 10^{-5}$ mol/L, pH 9,0 dan suhu 29 ± 1 °C

4.2. OZONASI KARBOFURAN DAN ENDOSULFAN

Degradasi karbofuran dan endosulfan baik tunggal maupun campuran melalui ozonasi dengan dan tanpa karbon aktif, dievaluasi pada kondisi percobaan yang tidak memberikan pengaruh difusi pada penyisihan karbofuran dan endosulfan secara ozonasi. Evaluasi degradasi karbofuran dan endosulfan baik tunggal maupun campuran secara ozonasi dilakukan pada pH dan suhu berbeda, serta dengan dan tanpa karbon aktif.

Tetapan laju degradasi karbofuran dan endosulfan secara ozonasi ditentukan dengan menggunakan persamaan ozonasi orde satu seperti persamaan (L.2-17) dan (L.2-18) pada lampiran (L-2) sebagai berikut:

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

k'_{K0} dan k'_{E0} adalah tetapan laju reaksi ozonasi karbofuran dan endosulfan yang diperoleh sebagai slope dari kurva $\ln(C_{K0}/C_K)$ dan $\ln(C_{E0}/C_E)$ atas waktu (t). Tetapan laju ozonasi karbofuran dan endosulfan dengan dan tanpa karbon aktif dievaluasi menggunakan persamaan (L.2-17) dan (L.2-18). Persamaan tersebut juga digunakan oleh beberapa peneliti antara lain: Benitez *et al.*, (2003) pada studi

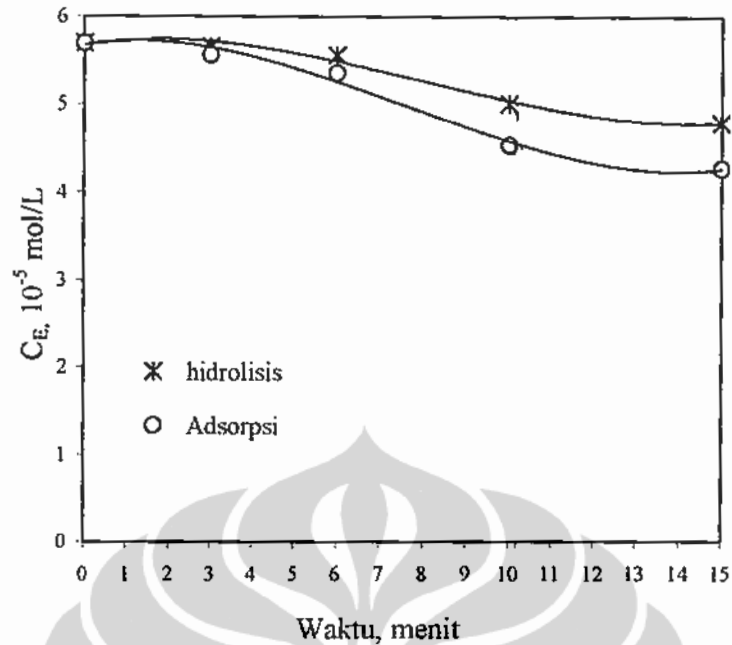
degradasi karbofuran dengan ozonasi, Yazgan (2004) pada degradasi endosulfan dengan ozonasi dan Chu *at al.*, (2003) pada ozonasi *herbicide 3,4-D*, Sanchez *at al.*, (2004) pada studi kinetika ozonasi *1,2,6-naphthqlenetrissulphonic acid* dengan karbon aktif, dan Beltran *at al.*, (2002) pada ozonasi asam oksalat dengan karbon aktif.

4.2.1. Uji adsorpsi dan penentuan daerah kinetika kimia endosulfan

Uji adsorpsi bertujuan mengetahui pengaruh adsorpsi karbon aktif dan dibandingkan dengan proses hidrolisis pada penyisihan insektisida, sedangkan penentuan daerah kinetika kimia bertujuan membatasi pengaruh difusi eksternal dan internal pada degradasi karbofuran dan endosulfan. Pengaruh difusi eksternal dan internal dibatasi melalui pemilihan ukuran karbon aktif (≤ 2 ; 0,2-0,3; 0,3-0,4; 0,4-0,5 dan 0,5-0,7 mm) dan kecepatan pengaduk (450; 550; 650; 750 dan 850 rpm) selama 60 menit pada ozonasi larutan endosulfan. Ukuran karbon aktif dan kecepatan pengaduk dipilih adalah yang tidak memberikan pengaruh pada laju degradasi endosulfan. Selanjutnya, ukuran karbon aktif dan kecepatan pengaduk yang dipilih tersebut digunakan pada percobaan studi kinetika kimia degradasi karbofuran dan endosulfan tunggal dan dalam campuran.

4.2.1.1. Pengaruh adsorpsi pada penyisihan endosulfan

Karbon aktif diketahui penggunaannya sebagai adsorben, sedangkan dalam proses ozonasi karbon aktif diketahui fungsinya sebagai katalisator atau inisiator pembentukan $\bullet\text{OH}$. Oleh sebab itu, studi degradasi kimia insektisida dengan ozonasi dan karbon aktif perlu diketahui terlebih dahulu pengaruh adsorpsi karbon aktif pada penyisihan endosulfan dan sekaligus membandingkan dengan proses hidrolisis.



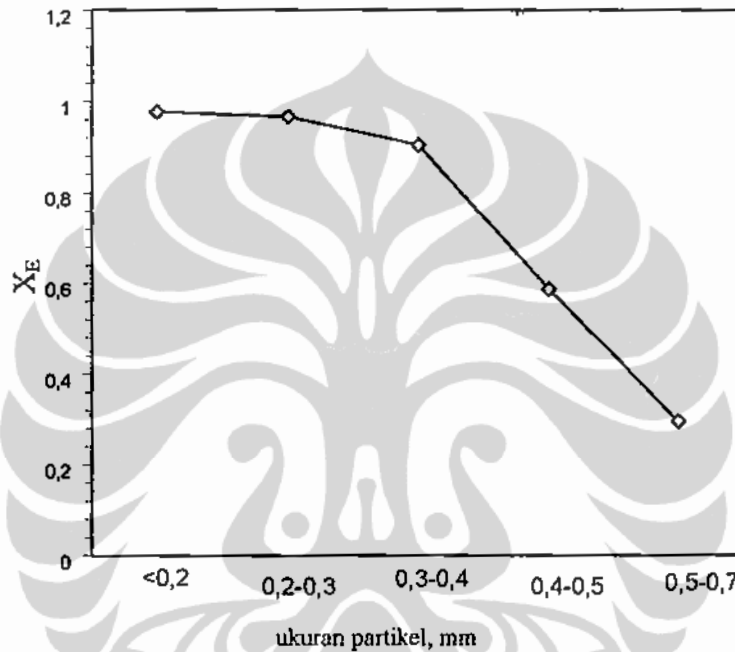
Gambar 4.10. Pengaruh adsorpsi dan hidrolisis pada laju penyisihan endosulfan pada $C_{E0} 5,6749 \times 10^{-5}$ mol/L, 1,6667 g/L karbon aktif dan pH 7,0 dan suhu 30°C

Gambar 4.10 adalah pengaruh adsorpsi dan hidrolisis 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 relatif lebih banyak gugus kelana (6 atom Cl dan 1 sulfonat), sehingga reaksi substitusi nukleofil oleh ion OH lebih cepat dibandingkan pergerakan gugus Cl kepada permukaan karbon aktif. Oleh karena itu, pengaruh adsorpsi pada penyisihan endosulfan dengan karbon aktif dapat diabaikan dan diasumsikan pada studi kinetika degradasi endosulfan hanya terjadi melalui ozonasi.

4.2.1.2. Pengaruh ukuran partikel karbon aktif pada penyisihan endosulfan

Gambar 4.11 memperlihatkan pengaruh ukuran partikel (d_p) karbon aktif pada penyisihan endosulfan (X_E). Dari Gambar tersebut dapat dilihat, mulai dari ukuran partikel karbon aktif lebih kecil atau sama dengan 0,2-0,3 mm ($\leq 0,2-0,3$ mm) sudah tidak memberikan pengaruh pada laju penyisihan endosulfan. Penggunaan partikel karbon aktif pada ukuran lebih besar dari 0,2-0,3 mm ($> 0,2-$

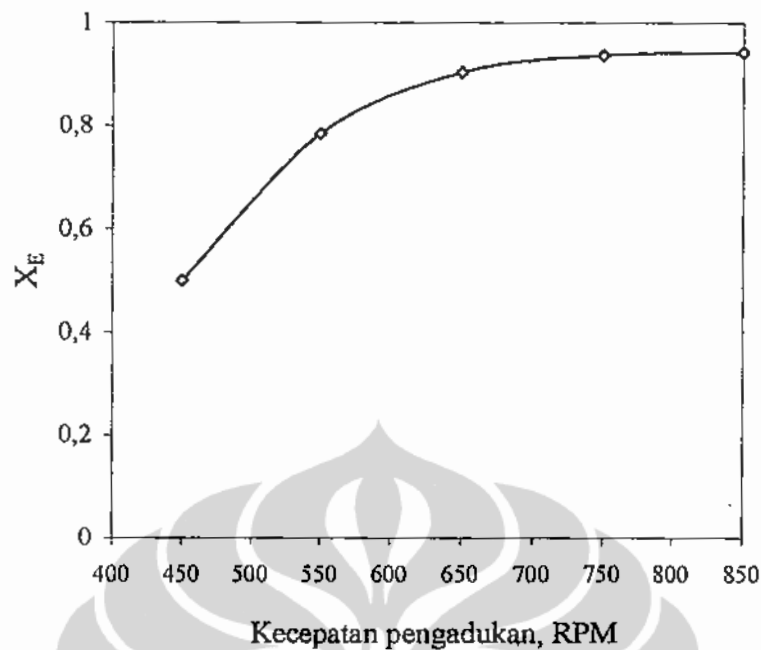
0,3 mm) masih memberikan pengaruh pada penyisihan endosulfan. Peristiwa ini memperlihatkan, bahwa laju degradasi endosulfan secara ozonasi dengan karbon aktif dipengaruhi oleh proses difusi. Dengan demikian, percobaan kinetika degradasi kimia insektisida melalui ozonasi dengan karbon aktif dilakukan dengan menggunakan ukuran partikel karbon aktif lebih kecil atau sama dengan 0,2-0,3 mm karena ukuran tersebut sudah membatasi adanya difusi internal.



Gambar 4.11. Pengaruh ukuran partikel (d_p) karbon aktif pada penyisihan endosulfan

4.2.1.3. Pengaruh kecepatan pengadukan pada penyisihan endosulfan

Gambar 4.12 adalah pengaruh kecepatan pengaduk pada penyisihan endosulfan. Gambar tersebut memperlihatkan mulai dari kecepatan pengadukan lebih besar atau sama dengan 750 rpm, sudah tidak memberikan pengaruh laju degradasi endosulfan. Kejadian ini menandakan pada kecepatan pengadukan lebih besar atau sama dengan 750 rpm tahanan transfer massa yaitu transfer massa gas ke cairan dan cairan ke padatan dapat diabaikan.



Gambar 4.12. Pengaruh kecepatan pengaduk pada penyisihan endosulfan selama 60 menit ozonasi katalitik

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

Gambar 4.13 dan 4.14. adalah pengaruh pH pada laju degradasi endosulfan melalui ozonasi dengan dan tanpa karbon aktif. Gambar tersebut memperlihatkan kecenderungan yang sama antara laju degradasi endosulfan melalui ozonasi dengan dan tanpa karbon aktif. Pada pH < 7 laju degradasi endosulfan lebih besar dibandingkan pada pH > 7. Penentuan tetapan laju degradasi karbofuran dan endosulfan secara ozonasi dilakukan dengan menggunakan persamaan ozonasi orde satu (L.2-17) dan (L.2-18) yang diperoleh dari lampiran (L-2) hal L.2-3, sebagai berikut:

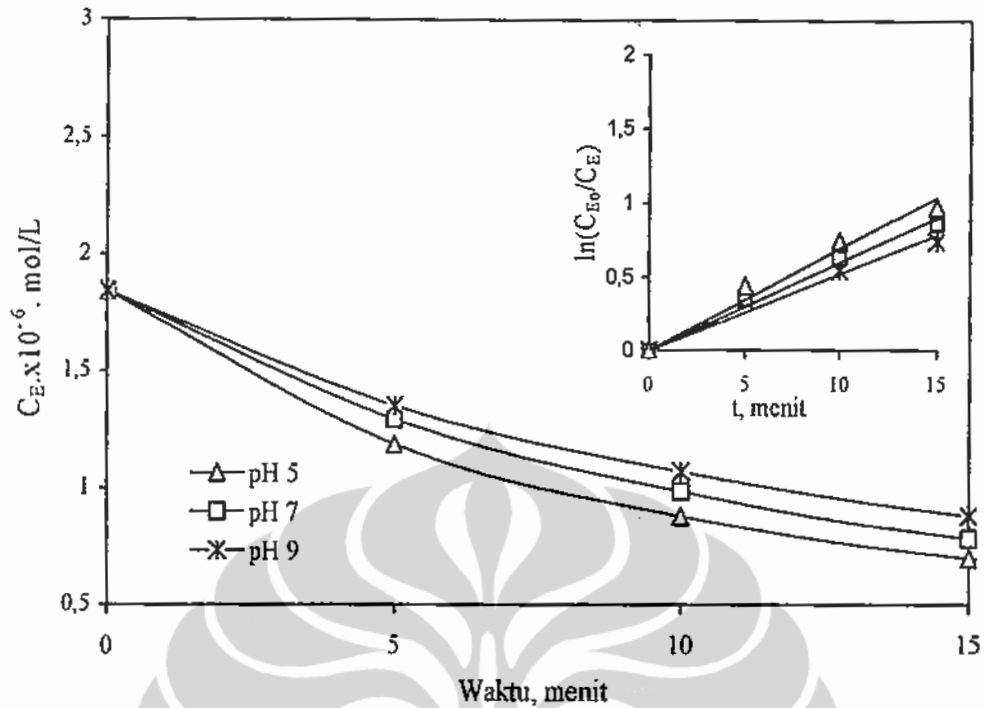
$$\ln \left(\frac{C_{K_0}}{C_K} \right) = k_{K, \text{Campuran}} \cdot t \quad \text{dan} \quad \ln \left(\frac{C_{E_0}}{C_E} \right) = k_{E, t}$$

Pengaruh hidrolisis pada laju degradasi karbofuran dan endosulfan tidak signifikan, dengan demikian pengaruh hidrolisis dapat diabaikan dan dimasukkan dalam nilai tetapan laju degradasi karbofuran dan endosulfan melalui ozonasi. Hal ini dapat dilihat dari hasil percobaan hidrolisis pada Gambar 4.10. Dari persamaan (L.2-17) dan (L.2-18) tetapan laju degradasi karbofuran dan

endosulfan (k'_K dan k'_E) diperoleh dari slope kurva $\ln(C_{E0}/C_E)$ dan $\ln(C_{K0}/C_K)$ dengan waktu (t) seperti dipaparkan dalam Gambar 4.13 dan 4.14 serta pada Tabel 4.3. Dari Gambar dan Tabel tersebut dapat dilihat bahwa, nilai k'_E pada pH 5, 7 dan 9 tidak memperlihatkan perbedaan nilai k'_E yang signifikan. Pada pH relatif kecil nilai k'_E diperoleh lebih besar dibandingkan nilai k'_E pada pH relatif lebih besar (Enjarlis *et al.*, 2007a). Hal ini membuktikan bahwa endosulfan termasuk kelompok senyawa yang lebih reaktif pada ozon. Organik yang reaktif pada ozon akan bereaksi dengan ozon lebih dahulu dibandingkan dengan radikal hidroksida (Gunten, 2003).

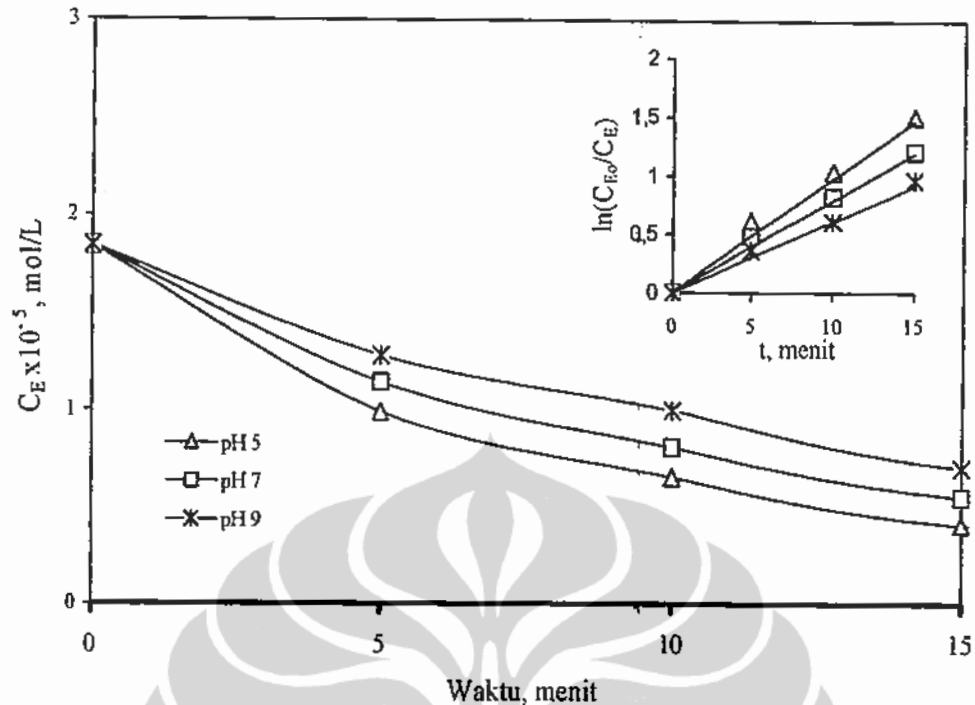
Ozonasi endosulfan pada pH 5,0 tanpa karbon aktif lebih banyak terjadi karena reaksi secara langsung oleh O_3 . Hal ini disebabkan endosulfan mempunyai gugus yang disukai ozon seperti S, Cl dan $-C=C-$ (Ying *et al.*, 2000 dan Langlais *et al.*, 1999), sementara itu pada pH ≤ 6 ozon dalam larutan lebih stabil dibandingkan pada pH ≥ 6 dan pembentukan $\cdot OH$ sangat kecil bahkan diabaikan. (Gunten, 2003; Benitez *et al.*, 2000; Logemeann, and Anee, 1997; Ku Young *et al.*, 1995; Chu *et al.*, 2003). Akibatnya, endosulfan lebih banyak bereaksi dengan ozon eksklusif secara selektif sebagai elektrofil, nukleofil atau dengan penambahan dipolar pada gugus fungsi yang disukai ozon (Enjarlis *et al.*, 2007a).

Degradasi endosulfan pada pH 5 melalui 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 ($O_3^{\cdot -}$ dan $O_2^{\cdot -}$) dibandingkan $\cdot OH$ (Kaptijin, 1997) dan ozon terserap pada permukaan karbon aktif. Ion radikal ozon ($O_3^{\cdot -}$) pada kondisi asam mempunyai potensial reduksi (E°) 3,3 Volt (Buxton *et al.*, 1988) lebih besar dari E° 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 karena adanya peran O_3 yang bereaksi secara elektrofil, nukleofil dan penambahan dipolar, serta reaksi dengan $O_3^{\cdot -}$ dan $O_2^{\cdot -}$ secara nukleofil.



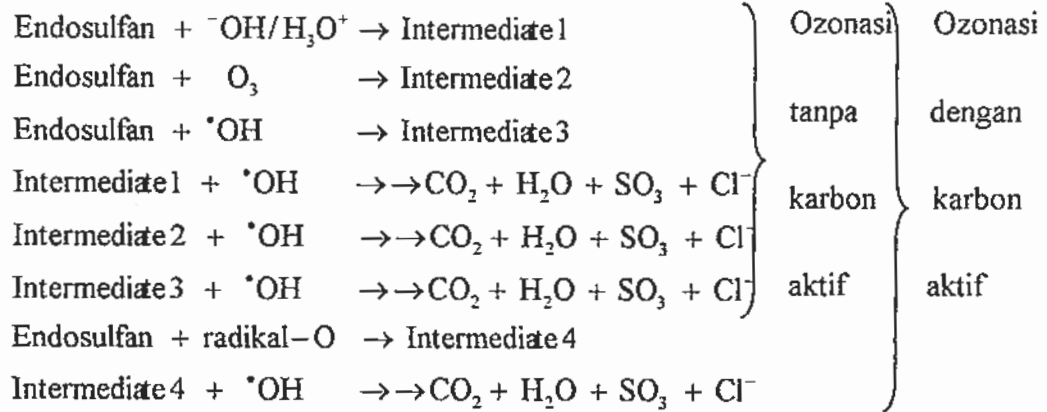
Gambar 4.13. Laju degradasi endosulfan dengan ozonasi tanpa karbon aktif pada $C_{E0} 1,8 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$, suhu $29 \pm 1^\circ\text{C}$ dan berbagai pH

Degradasi endosulfan pada $\text{pH} \geq 6$ melalui ozonasi tanpa karbon aktif dominan terjadi karena reaksi endosulfan dengan $\cdot\text{OH}$. Hal ini terjadi karena, pada $\text{pH} \geq 6$ ozon terdekomposisi lebih cepat membentuk $\cdot\text{OH}$ dibandingkan pada $\text{pH} \leq 6$. Penambahan karbon aktif pada proses ozonasi $\text{pH} \geq 9$ lebih banyak menghasilkan radikal oksigen dibandingkan $\cdot\text{OH}$ (Kaptijin, 1997). Radikal oksigen tersebut adalah ion radikal ozonida dan ion oksigen radikal ($\text{O}^{\cdot-}_3$ dan $\text{O}^{\cdot-}$). Ion oksigen radikal ($\text{O}^{\cdot-}$) bereaksi sebagai nukleofil dan lebih lambat dibandingkan $\cdot\text{OH}$ (Buxton *et al.*, 1988).



Gambar 4.14. Laju degradasi endosulfan melalui ozonasi dengan karbon aktif pada C_{E0} $1,8 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$, suhu $29 \pm 1^\circ\text{C}$ dan berbagai pH

Radikal hidroksida ($\cdot\text{OH}$) adalah senyawa yang sangat reaktif, *life-time* singkat, dan bereaksi tidak selektif dengan kebanyakan senyawa organik dan anorganik (Polo *et al.*, 2005; Haag dan Yao, 1992 dan Buxton *et al.*, 1988). Mekanisme reaksi ozonasi senyawa organik secara tidak langsung oleh $\cdot\text{OH}$ oleh Titus *et al.*, (2004) dijelaskan sebagai berikut: (1) pengrusakan ozon dalam larutan dan dipercepat oleh ion-ion OH^- (2) pembentukan $\cdot\text{OH}$ melalui reaksi dekomposisi ozon (3) reaksi $\cdot\text{OH}$ dengan senyawa organik terlarut. Berdasarkan sifat, mekanisme reaksi pembentukan dan reaksi $\cdot\text{OH}$ tersebut dengan senyawa organik, diperkirakan $\cdot\text{OH}$ bereaksi dengan semua kontaminan dan produk antara hasil reaksi ozonasi endosulfan dalam larutan. Akibatnya, jumlah $\cdot\text{OH}$ yang terbentuk dan bereaksi dengan endosulfan berkurang, sementara itu jumlah ozon dalam larutan pada pH basa lebih sedikit dibandingkan pada kondisi asam. Dengan demikian laju degradasi endosulfan berlangsung lebih lambat pada $\text{pH} \geq 6$. Perkiraan reaksi yang terjadi selama ozonasi endosulfan dalam air dengan dan tanpa karbon aktif (Enjarlis *et al.*, 2007a) adalah sebagai berikut:

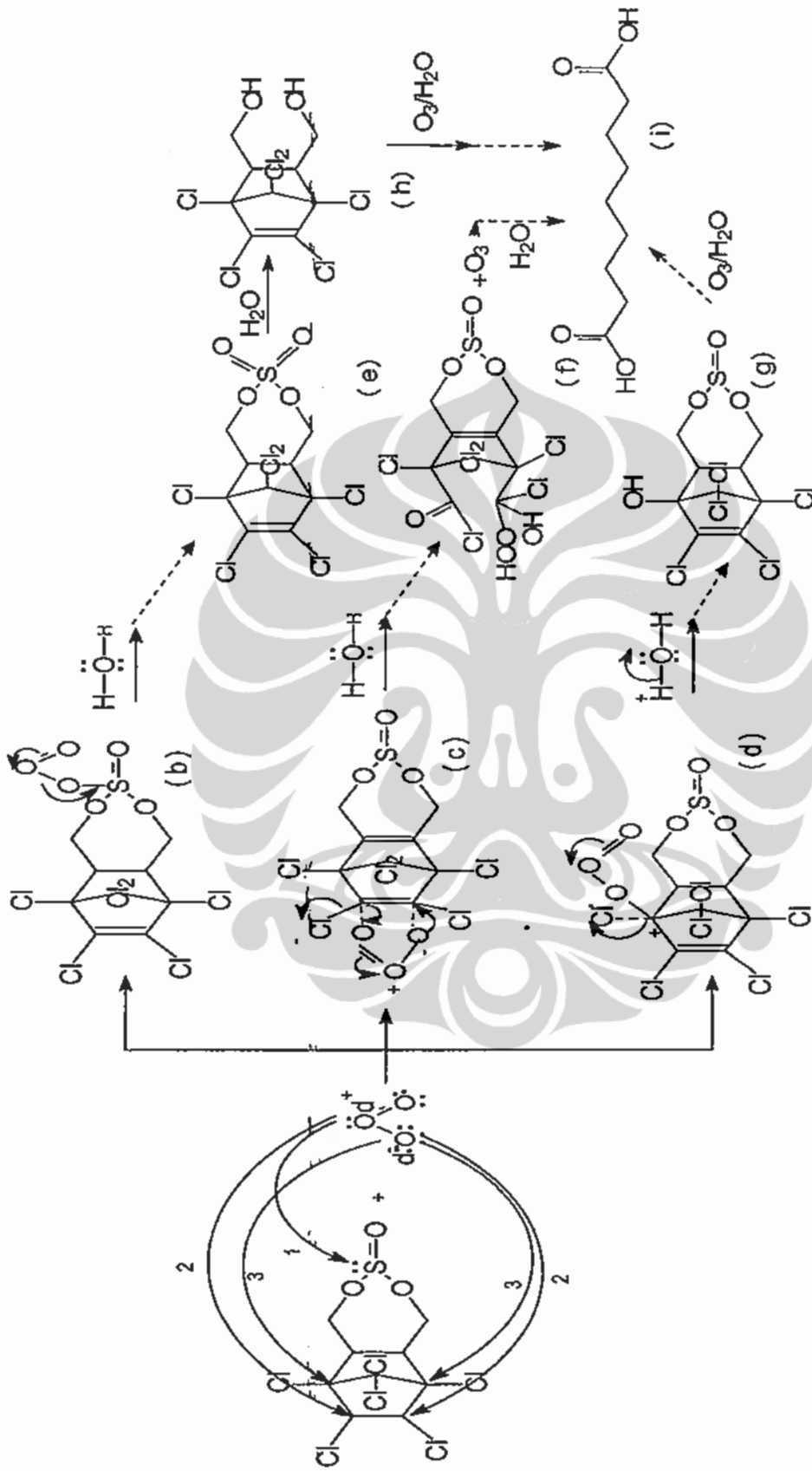


Mekanisme reaksi ozonasi endosulfan yang terjadi dapat dilihat dari skema 4.2, reaksi diawali oleh ozon pada endosulfan sebagai berikut: (1) secara elektrofile oleh ozon pada posisi atom S gugus sulfonat, (2) secara nukleofil pada muatan parsial positif (d^+) atau *carbonium* pada posisi khlor tersier, (3) penambahan dipolar pada posisi ikatan rangkap dua endosulfan. Hasil ozonasi secara elektrofil, nukleofil dan penambahan dipolar pada endosulfan dalam air lebih lanjut membentuk endodiol dan selanjutnya membentuk asam azeloil dan azeloil khlorida oleh radikal hidroksida.

Tabel 4.3. Tetapan laju penyisihan endosulfan dengan proses ozonasi pada berbagai pH dan suhu 29 ± 1 °C

pH	k , menit ⁻¹			
	ozonasi	R	ozonasi + karbon aktif	R
4,0				$9,77 \times 10^{-4}$
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



Skema 4.2. Perkiraan mekanisme reaksi ozonasi endosulfan

Tabel 4.4 adalah kondisi percobaan degradasi karbofuran dan endosulfan melalui ozonasi. Data tersebut digunakan untuk evaluasi kinetika degradasi karbofuran dan endosulfan pada suhu bervariasi dan pH 7. Pengambilan pH 7 didasarkan hasil percobaan dan pertimbangan kondisi lingkungan perairan, sedangkan penetapan jumlah karbon aktif berdasarkan hasil percobaan yang telah dilakukan oleh Beltran *et al.*, (2001, 2002).

Tabel 4.4. Kondisi percobaan studi degradasi karbofuran dan endosulfan melalui ozonasi

Variabel	Nilai
pH larutan	7,0
Kadar gas ozon (mol/L)	$6,372 \times 10^{-3}$
Kadar karbon aktif (mg/L)	1666,7
Kadar karbofuran dan endosulfan (mol/L)	$4,5 \sim 5,0 \times 10^{-5}$
Ukuran partikel karbon aktif (mm)	$\leq 0,2-0,3$
Kecepatan pengaduk (rpm)	750-850

4.2.3. Ozonasi tanpa karbon aktif

Degradasi karbofuran dan endosulfan baik tunggal maupun campuran pada berbagai suhu dan pH tetap melalui ozonasi tanpa karbon aktif, dilakukan pada pengaruh difusi yang dibatasi dan hidrolisis yang diabaikan berdasarkan hasil percobaan pada Gambar 4.10. Penetapan nilai k ditentukan dengan menggunakan persamaan (L.2-17) dan (L.2-18), sedangkan Energi aktivasi (E_a) dan faktor tumbukan (A) ditentukan dengan menggunakan persamaan Arrhenius (2.30) pada suhu (20, 25 dan 30°C) sebagai berikut:

$$k = A e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

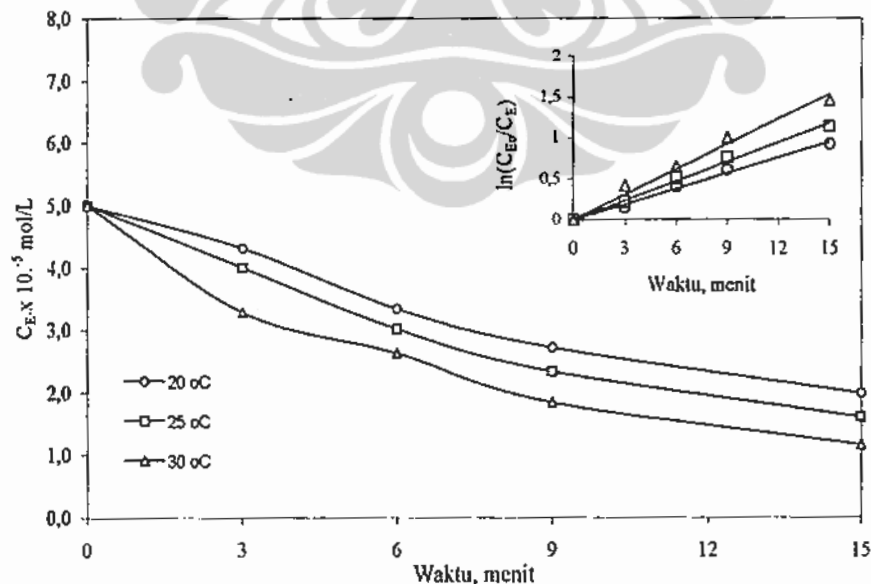
Frekuensi tumbukan (A) dan energi aktivasi (E_a) diperoleh dengan cara mengkurvakan $\ln k$ pada $1/T$, nilai A ditentukan sebagai intersep dan E_a sebagai slope dari kurva tersebut. Evaluasi pengaruh suhu lebih lanjut pada laju degradasi karbofuran dan endosulfan tunggal dan campuran melalui ozonasi dengan dan

tanpa karbon aktif dilakukan dengan menentukan nilai $e^{-E_a/RT}$. $e^{-E_a/RT}$ adalah parameter yang menggambarkan jumlah fraksi molekul yang bereaksi dengan energi minimum atau berlebih (Fogler.,1999) <http://www.chemguide.co.uk/physical/basicrates/arrhenius.html#top>). Parameter kinetika yang diperoleh (k , A dan E_a) diekspresikan dalam bentuk persamaan (2.31) dan (2.32), seperti persamaan sebagai berikut:

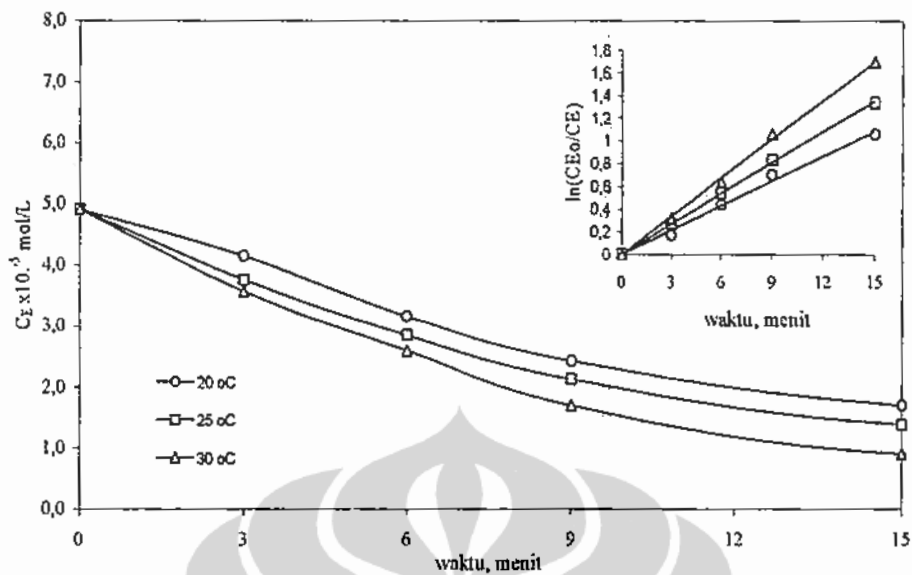
$$-r_K = A \cdot \exp\left(\frac{-E_K}{R.T}\right) \cdot C_K \quad \text{dan} \quad -r_E = A \cdot \exp\left(\frac{-E_E}{R.T}\right) \cdot C_E$$

4.2.3.1. Pengaruh suhu pada laju degradasi endosulfan tunggal dan campuran

Laju degradasi endosulfan tunggal dan campuran melalui ozonasi tanpa karbon aktif pada berbagai suhu (20, 25 dan 30°C) dan pH 7, dapat dilihat pada Gambar 4.15 dan 4.16. Gambar tersebut memperlihatkan, laju degradasi endosulfan tunggal dan campuran meningkat dengan naiknya suhu (Enjarlis *et al.*, 2007a, 2007c, 2008), hal ini dapat di lihat dari nilai tetapan laju degradasi endosulfan yang meningkat dengan naiknya suhu pada Gambar 4.15 dan 4.16 serta Tabel 4.5.



Gambar 4.15. Laju ozonasi endosulfan tunggal dengan karbon aktif pada $C_{E_0} 4,9151 \times 10^{-5}$ mol/L, pH 7,0 dan berbagai suhu



Gambar 4.16. Laju ozonasi endosulfan campuran tanpa karbon aktif pada C_{Eo} $4,9151 \times 10^{-5}$ mol/L, pH 7,0 dan berbagai suhu

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

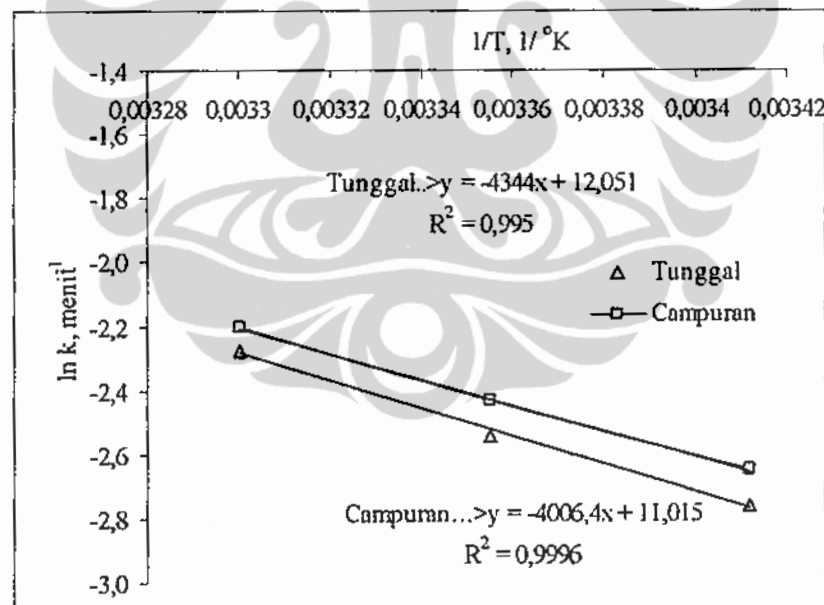
T °C	k^2 , menit ⁻¹		Ea , kalori/mol	
	tunggal	campuran	tunggal	campuran
20	$6,32 \times 10^{-2}$	$7,23 \times 10^{-2}$	8.631	7.961
25	$7,86 \times 10^{-2}$	$9,03 \times 10^{-2}$		
30	$1,027 \times 10^{-1}$	$1,133 \times 10^{-1}$		

Energi aktivasi (Ea) dan frekuensi tumbukan (A) endosulfan tunggal dan campuran melalui ozonasi tanpa karbon aktif dapat dilihat pada Gambar 4.17. Gambar tersebut memperlihatkan bahwa, nilai Ea pada degradasi endosulfan tunggal adalah 8.631 kalori/mol (36 kJ/mol) lebih besar dari degradasi endosulfan dalam campuran yaitu sebesar 7.961 kalori/mol (33 kJ/mol). Berdasarkan nilai Ea dan faktor tumbukan, persamaan laju degradasi endosulfan tunggal dan campuran dengan ozonasi tanpa karbon dapat dinyatakan sebagai berikut:

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

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

C_E , T dan R adalah kadar endosulfan (mol/L), temperatur ($^{\circ}\text{K}$) dan konstanta gas (1,987 kalori/mol $^{\circ}\text{K}$). Evaluasi nilai $e^{-E/RT}$ pada degradasi endosulfan tunggal dan campuran dengan ozonasi tanpa karbon aktif pada suhu 20°C dan 30°C dapat dilihat pada Tabel 4.6. Tabel tersebut memperlihatkan kenaikan suhu proses sebesar 10°C pada degradasi endosulfan tunggal dan campuran dapat meningkatkan hampir 1,6 kali fraksi molekul-molekul yang energik dan bereaksi dengan energi minimum ($e^{-E/RT}$). Kenaikan nilai $e^{-E/RT}$ hampir mengikuti *rule-of thumb* pengaruh suhu pada kenaikan laju reaksi. Dengan demikian, pengaruh suhu cukup signifikan pada laju degradasi endosulfan tunggal dan campuran. Peningkatan suhu mengakibatkan tumbukan antara molekul endosulfan dan ozon semakin besar sehingga reaksi berlangsung menjadi lebih cepat (Fogler, 1999).



Gambar 4.17. Hubungan $\ln k'_k$ pada $1/T$ pada ozonasi tanpa karbon aktif endosulfan tunggal dan campuran

Tabel 4.6. Evaluasi pengaruh suhu pada ozonasi endosulfan tanpa karbon aktif

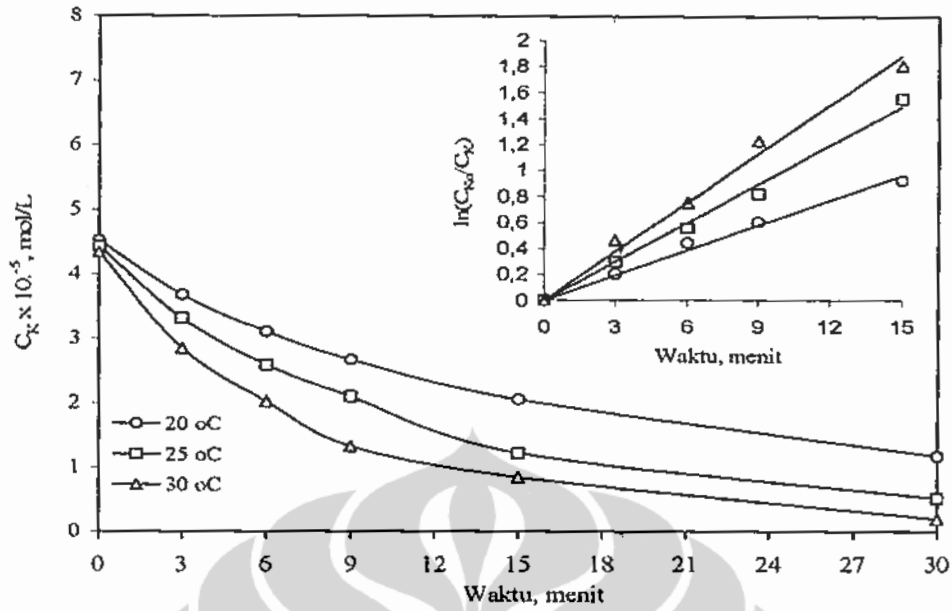
T°C	$\frac{-E}{e.R.T}$	
	tunggal	campuran
20	$3,8 \times 10^{-7}$	$13,0 \times 10^{-7}$
30	$6,2 \times 10^{-7}$	$20,3 \times 10^{-7}$

4.2.3.2. Pengaruh suhu pada laju degradasi karbofuran tunggal dan campuran

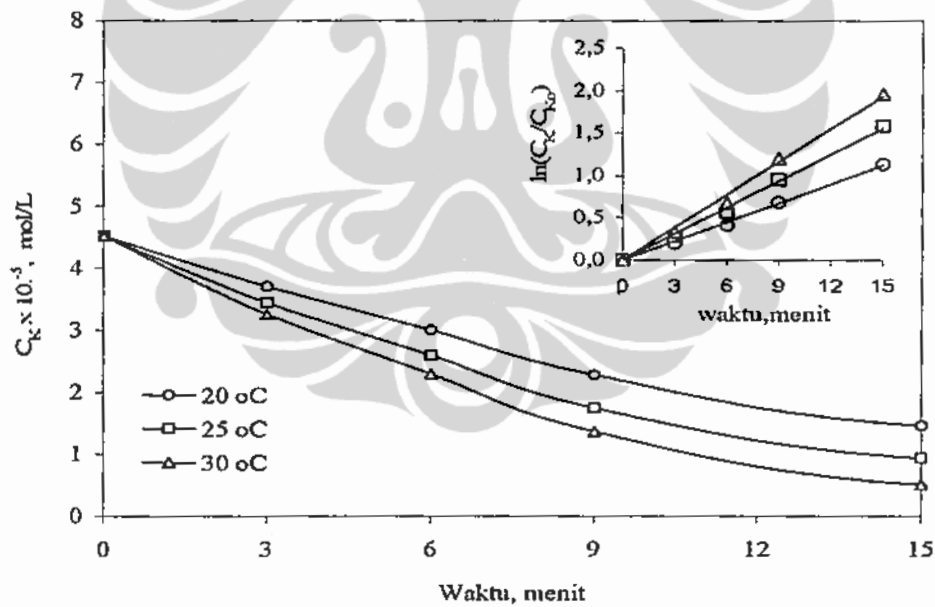
Laju degradasi karbofuran tunggal dan campuran melalui ozonasi tanpa karbon aktif pada berbagai suhu (20, 25 dan 30°C) dan pH 7 dapat dilihat pada Gambar 4.18 dan 4.19. Gambar tersebut memperlihatkan laju degradasi karbofuran tunggal dan campuran meningkat dengan naiknya suhu (Enjarlis *et al.*, 2006b, 2007b, 2008). Hal ini dapat dilihat dari nilai tetapan laju degradasi karbofuran tunggal dan campuran yang meningkat dengan naiknya suhu.

Tabel 4.7. Tetapan laju ozonasi karbofuran tunggal dan campuran tanpa karbon aktif

T °C	k' , menit ⁻¹		E , kalori/mol	
	tunggal	campuran	tunggal	campuran
20	$6,44 \times 10^{-2}$	$7,47 \times 10^{-2}$		
25	$9,97 \times 10^{-2}$	$1,037 \times 10^{-1}$	11.908	9.720
30	$1,256 \times 10^{-1}$	$1,289 \times 10^{-1}$		



Gambar 4.18. Laju ozonasi karbofuran tunggal tanpa karbon aktif pada, C_{K_0} $4,5 \cdot 10^{-5}$ mol/L, dan pH 7,0 berbagai suhu



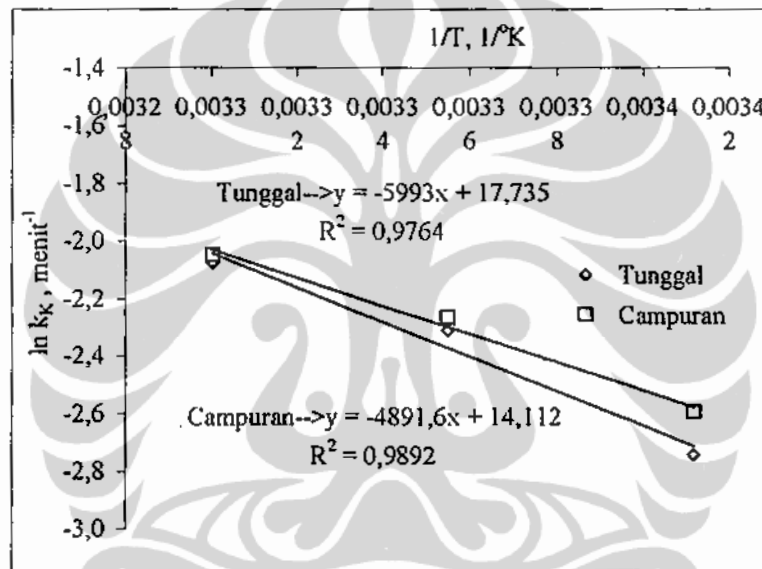
Gambar 4.19. Laju ozonasi karbofuran dalam campuran tanpa karbon aktif pada C_{K_0} $4,5 \cdot 10^{-5}$ mol/L dan pH 7,0 dan berbagai suhu

Gambar 4.20 adalah kurva pengaruh suhu (20, 25, dan 30°C) pada tetapan laju degradasi karbofuran tunggal dan campuran. Gambar tersebut memperlihatkan energi aktivasi (E_a) untuk karbofuran tunggal sebesar 11.908

kalori/mol (50 kJ/mol) lebih besar dari karbofuran campuran dengan nilai 9.720 kalori/mol (81 kJ/mol). Berdasarkan nilai E_a dan faktor tumbukan, persamaan laju degradasi endosulfan tunggal dan campuran dengan ozonasi tanpa karbon dapat dinyatakan sebagai berikut:

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

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



Gambar 4.20. Hubungan $\ln k'_k$ pada $1/T$ pada ozonasi tanpa karbon aktif karbofuran tunggal dan campuran

Evaluasi nilai $e^{-E/RT}$ pada degradasi karbofuran tunggal dan campuran melalui ozonasi tanpa karbon aktif pada suhu 20°C dan 30°C dapat dilihat pada Tabel 4.8. Tabel tersebut memperlihatkan kenaikan suhu operasi sebesar 10°C dapat meningkatkan 2–3 kali jumlah fraksi molekul-molekul yang energik dan bereaksi dengan energi minimum. Berdasarkan hal tersebut suhu operasi cukup berpengaruh pada laju degradasi karbofuran (Fogler, 1999).

Tabel 4.8. Evaluasi pengaruh suhu pada ozonasi karbofuran tanpa karbon aktif

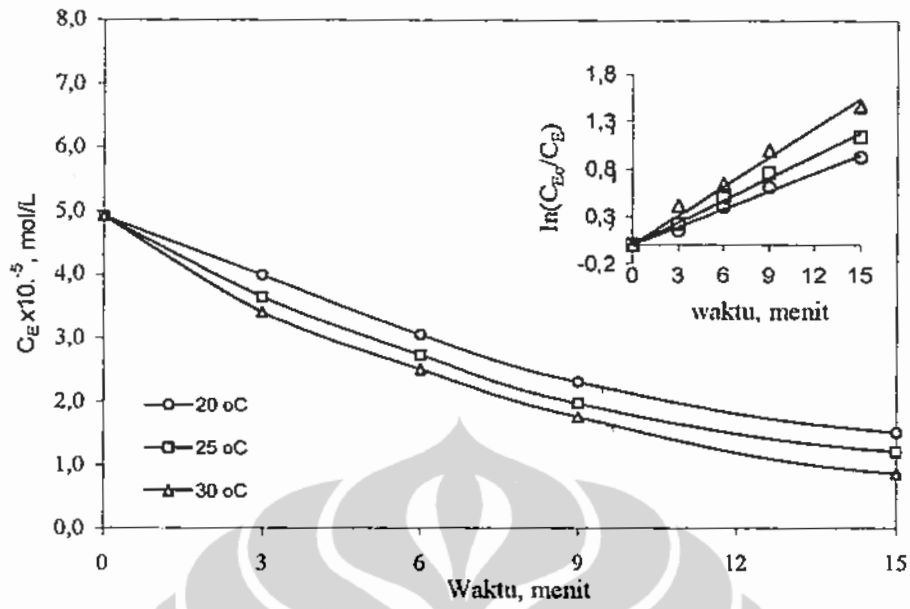
T °C	$\frac{-E}{e^{R.T}}$	
	tunggal	campuran
20	$3,6 \times 10^{-15}$	$1,0 \times 10^{-9}$
30	$10,7 \times 10^{-15}$	$2,0 \times 10^{-9}$

4.2.4. Ozonasi dengan karbon aktif

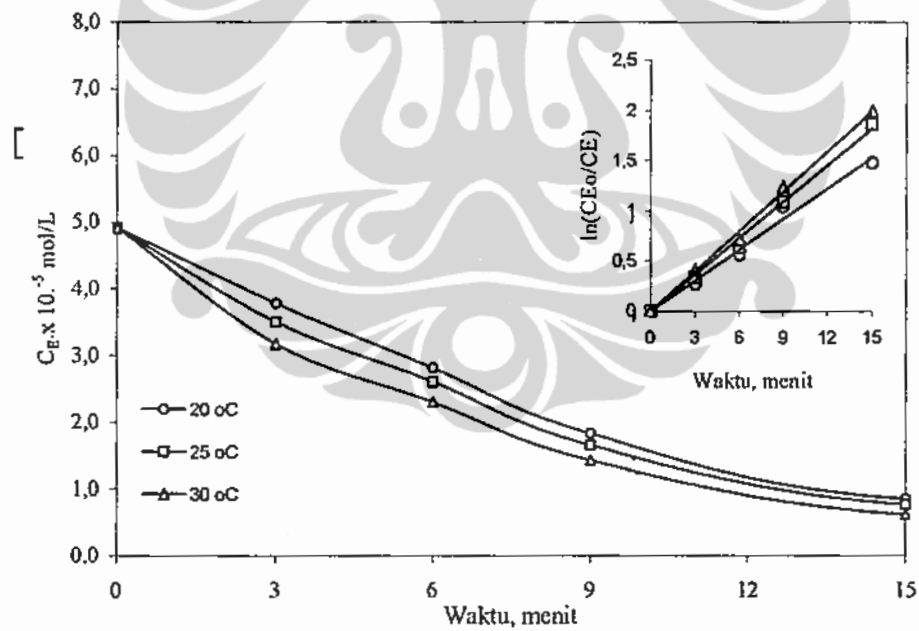
Degradasi karbofuran dan endosulfan tunggal dan campuran dilakukan pada kondisi pengaruh difusi eksternal dan internal dibatasi, pengaruh hidrolisis dan adsorpsi yang diabaikan berdasarkan hasil percobaan pada Gambar 4.10. Variasi suhu bertujuan untuk mengetahui pengaruh suhu pada nilai k'' dan menentukan nilai E_a serta A . Tetapan laju degradasi karbofuran dan endosulfan dilakukan dengan menggunakan persamaan (L.2.17) dan (L.2-18), sedangkan pengaruh suhu dan penentuan energi aktivasi (E_a) serta faktor tumbukan (A) dilakukan dengan menggunakan persamaan Arrhenius (2.30).

4.2.4.1. Pengaruh suhu pada laju degradasi endosulfan tunggal dan campuran

Gambar 4.21 dan 4.22 serta Tabel 4.9 adalah pengaruh suhu pada laju degradasi endosulfan tunggal dan campuran melalui ozonasi dengan karbon aktif. Gambar tersebut memperlihatkan semakin naik suhu laju degradasi endosulfan semakin meningkat (Enjarlis *et al.*, 2007a, 2007c, 2008). Hal ini dapat dilihat dari tetapan laju degradasi endosulfan yang semakin meningkat. Pengaruh suhu pada laju degradasi endosulfan melalui ozonasi dengan karbon aktif dapat dievaluasi dengan menentukan jumlah fraksi molekul-molekul yang bereaksi dengan energi minimum ($e^{-E_a/RT}$).



Gambar 4.21. Laju ozonasi endosulfan tunggal dengan karbon aktif pada $C_{E0} 4,9151 \times 10^{-5}$ mol/L, pH 7,0 berbagai suhu



Gambar 4.22. Laju ozonasi endosulfan campuran dengan karbon aktif pada berbagai suhu, $C_{E0} 4,9151 \times 10^{-5}$ mol/L dan pH 7,0

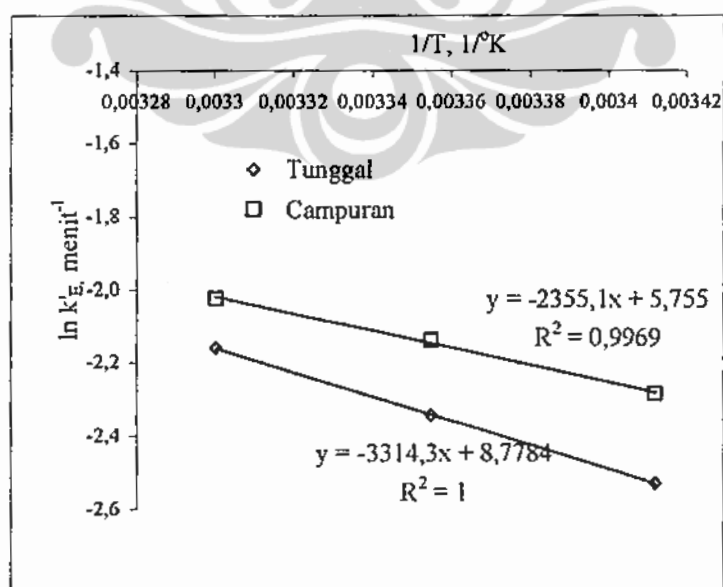
Tabel 4.9. Tetapan laju ozonasi endosulfan tunggal dan campuran dengan karbon aktif

T °C	k'' , menit ⁻¹		E , kalori/mol	
	tunggal	campuran	tunggal	campuran
20	$7,97 \times 10^{-2}$	$1,015 \times 10^{-1}$		
25	$9,61 \times 10^{-2}$	$1,218 \times 10^{-1}$	6.586	4.680
30	$1,154 \times 10^{-1}$	$1,324 \times 10^{-1}$		

Penentuan energi aktivasi (E_a) dan faktor tumbukkan (A) dapat dilihat pada Gambar 4.23. Gambar tersebut memperlihatkan nilai E_a endosulfan tunggal 6.586 kalori/mol (28 kJ/mol) lebih besar dari E_a karbofuran dalam campuran sebesar 4.680 kalori/mol (20 kJ/mol). Dengan demikian persamaan laju degradasi endosulfan tunggal dan campuran pada ozonasi dengan karbon aktif dapat dinyatakan sebagai berikut:

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

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



Gambar 4.23. Hubungan $\ln k'_E$ pada $1/T$ pada ozonasi endosulfan tunggal dan campuran dengan karbon aktif

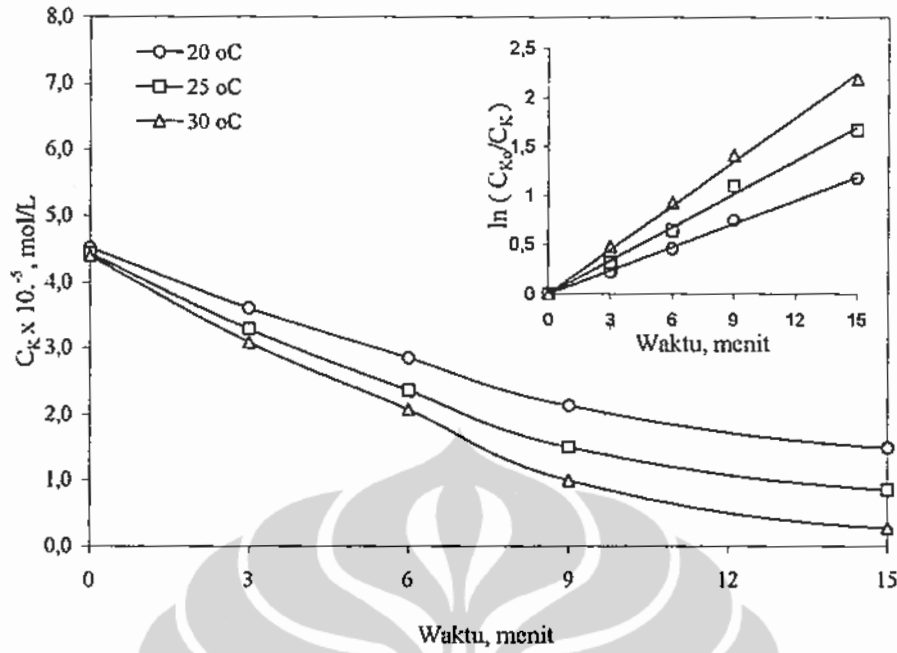
Evaluasi pengaruh suhu pada laju degradasi endosulfan dapat dilihat dari nilai $e^{-E/RT}$ pada suhu 20°C dan 30°C pada Tabel 4.10. Dari Tabel tersebut dapat dilihat dengan menaikkan suhu operasi sebesar 10° C terjadi meningkatkan hampir 1,5 kali jumlah fraksi molekul-molekul yang energik dan bereaksi dengan energi minimum dibandingkan suhu operasi sebelumnya. Kenaikan nilai $e^{-E/RT}$ pada ozonasi endosulfan dengan karbon aktif cukup signifikan mempengaruhi laju degradasi endosulfan tunggal dan campuran melalui ozonasi dengan karbon aktif.

Tabel 4.10. Evaluasi pengaruh suhu pada ozonasi endosulfan dengan karbon aktif

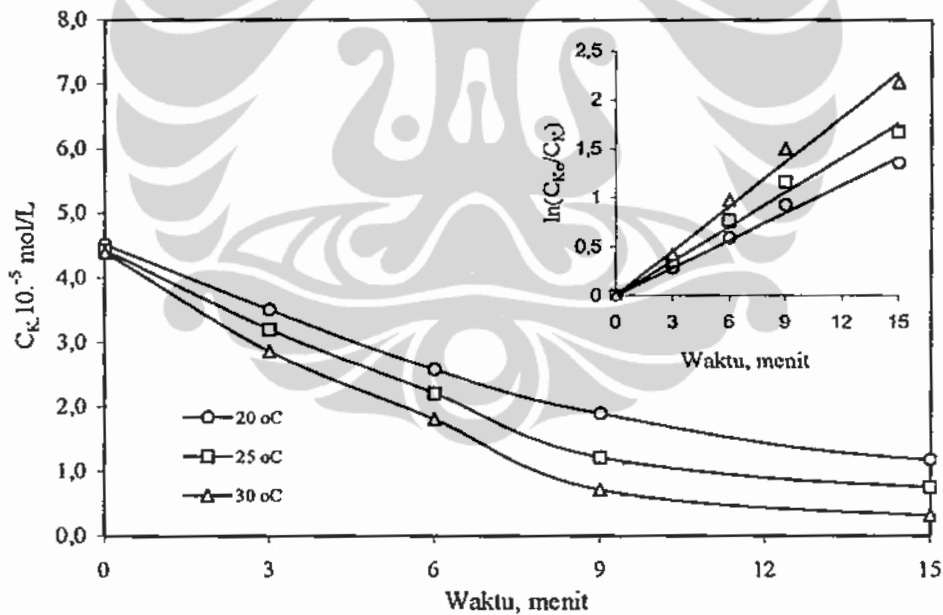
T °C	$\frac{-E}{R.T}$	
	tunggal	campuran
20	10×10^{-6}	$2,7 \times 10^{-4}$
30	15×10^{-6}	$3,6 \times 10^{-4}$

4.2.4.2. Pengaruh suhu pada laju degradasi karbofuran tunggal dan campuran

Gambar 4.24 dan 4.25 serta Tabel 4.11 memperlihatkan pengaruh suhu pada laju degradasi karbofuran tunggal dan campuran secara ozonasi dengan karbon aktif. Dari gambar tersebut diperoleh semakin naik suhu laju degradasi karbofuran tunggal dan campuran semakin cepat (Enjarlis *et al.*, 2006b, 2007b, 2008). Hal ini dapat di lihat dari kenaikan nilai tetapan laju degradasi karbofuran pada suhu yang meningkat.



Gambar 4.24. Laju ozonasi karbofuran tunggal dengan karbon aktif pada berbagai suhu, $C_{K0} 4,5 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$ dan pH 7,0



Gambar 4.25. Laju ozonasi karbofuran campuran dengan karbon aktif pada berbagai suhu, $C_{K0} 4,5 \cdot 10^{-5} \text{ mol/dan}$ pH 7,0 L

Gambar 4.26 memperlihatkan hubungan $1/T$ pada $\ln k''_K$ melalui ozonasi karbofuran tunggal dan campuran dengan karbon aktif. Dari Gambar tersebut diperoleh nilai E_a untuk degradasi karbofuran tunggal 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) pada ozonasi dengan karbon aktif. Dengan demikian, persamaan laju degradasi karbofuran baik tunggal maupun campuran secara ozonasi dengan karbon aktif dapat dinyatakan sebagai berikut:

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

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

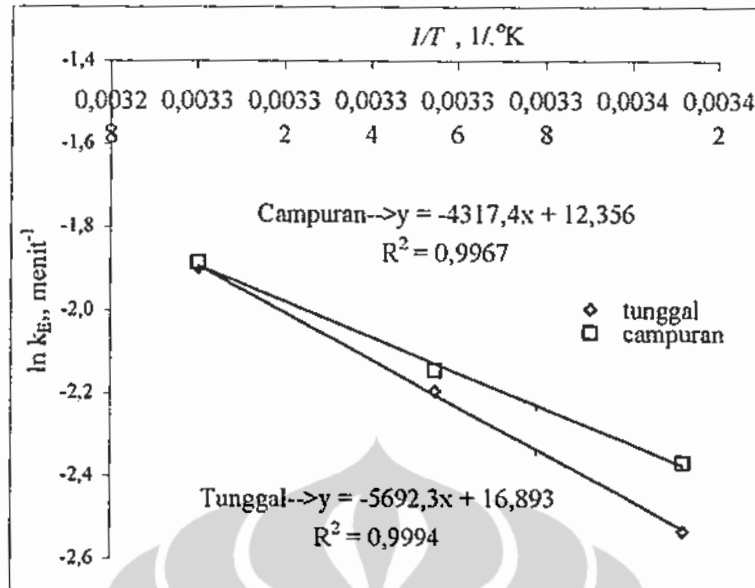
Tabel 4.11. Tetapan laju ozonasi karbofuran tunggal dan campuran dengan karbon aktif

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

Pengaruh suhu pada laju degradasi karbofuran melalui ozonasi dengan karbon aktif dilakukan dengan cara mengevaluasi nilai $e^{-E/RT}$ pada suhu 20°C dan 30°C pada Tabel 4.12. Dari Tabel tersebut dapat dilihat, kenaikan suhu operasi sebesar 10° C dapat meningkatkan hampir 2x kali fraksi molekul-molekul energik yang bereaksi dengan energi minimum dibandingkan suhu operasi sebelumnya. Dengan demikian, suhu sangat berpengaruh pada laju degradasi karbofuran tunggal dan campuran melalui ozonasi dengan karbon aktif (Fogler, 1999).

Tabel 4.12. Evaluasi pengaruh suhu pada ozonasi karbofuran dengan karbon aktif

T °C	$\frac{-E}{e^{R.T}}$	
	tunggal	campuran
20	4×10^{-9}	$3,7 \times 10^{-7}$
30	7×10^{-9}	$6,2 \times 10^{-7}$



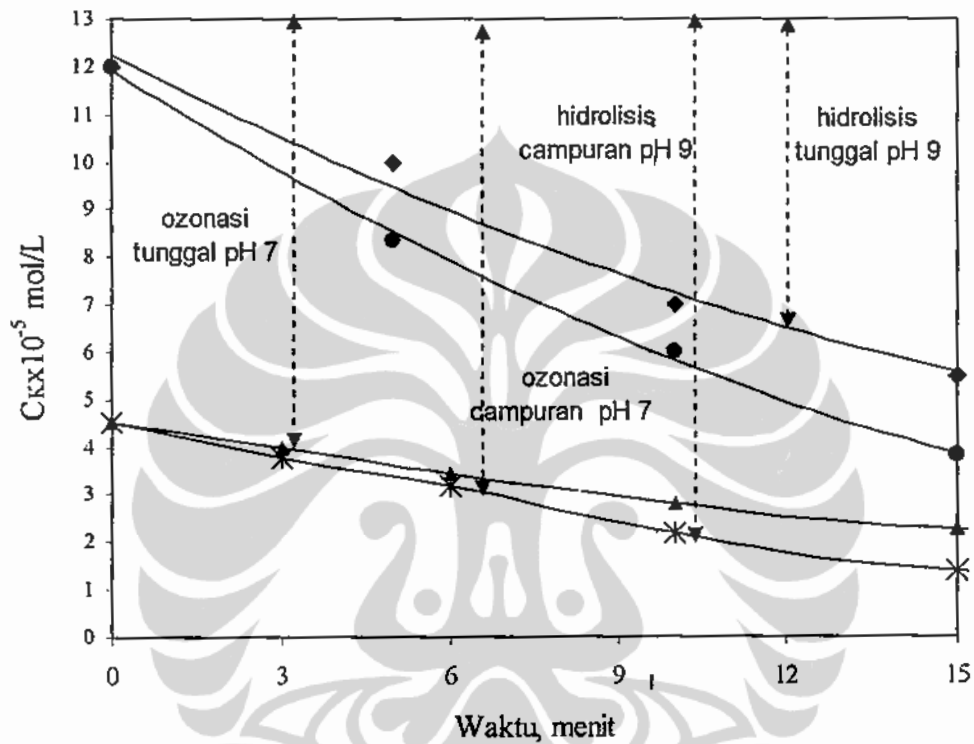
Gambar 4.26. Hubungan $\ln k'$ pada $1/T$ pada ozonasi karbofuran tunggal dan campuran dengan karbon aktif

4.2.5. Pengaruh interaksi pestisida dalam campuran pada degradasi karbofuran dan endosulfan

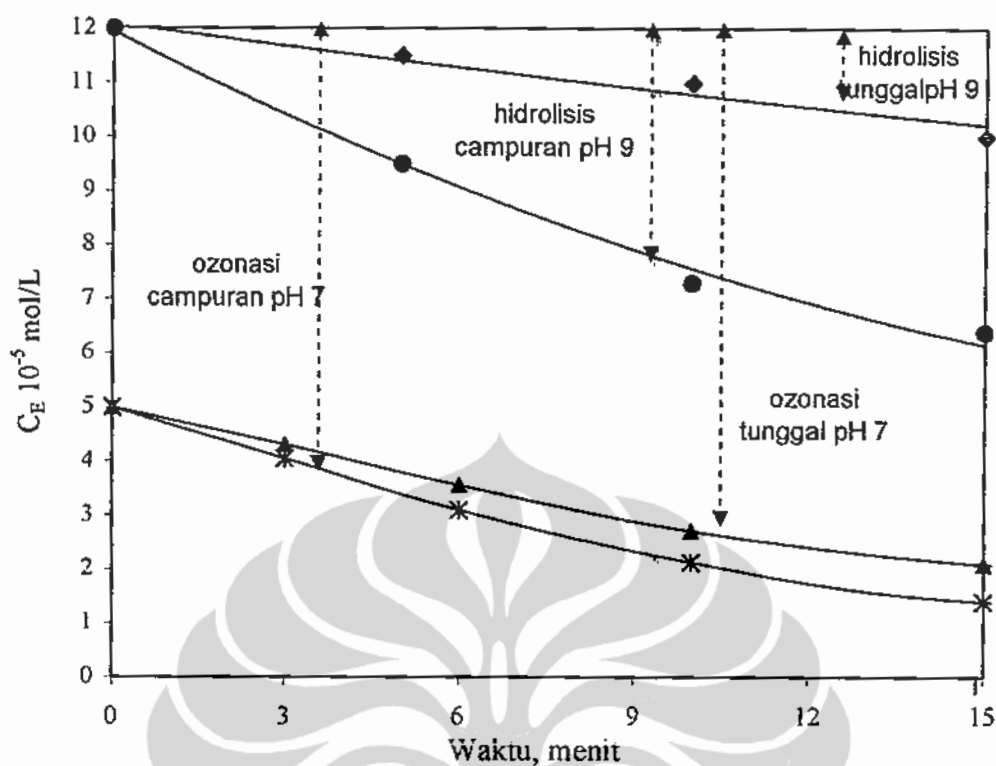
Interaksi karbofuran-endosulfan selama proses ozonasi dapat dievaluasi dengan cara (1) membandingkan antara laju degradasi insektisida dalam campuran dengan laju degradasi secara tunggal pada proses hidrolisis dan ozonasi tanpa karbon aktif (2) membandingkan mekanistik reaksi hidrolisis dan ozonasi secara tunggal dan campuran. (3) membandingkan parameter kinetika (k , E_a dan A) pada degradasi campuran endosulfan secara ozonasi.

Gambar 4.27 dan 4.28 adalah kurva laju degradasi insektisida campuran dan tunggal pada proses hidrolisis dan ozonasi tanpa karbon aktif. Gambar tersebut memperlihatkan peningkatan laju degradasi karbofuran dan endosulfan dalam campuran pada proses hidrolisis lebih besar dibandingkan pada proses ozonasi dan dalam keadaan tunggal (Enjarlis *et al.*, 2006a, 2008). Fenomena ini disebabkan pada ozonasi peluang karbofuran dengan endosulfan berinteraksi lebih kecil dibandingkan pada hidrolisis. O_3 oksidator kuat, bereaksi lebih cepat dengan kontaminan yang disukai secara elektrofil, nukleofil dan penambahan bipolar pada ikatan jenuh karbofuran dan endosulfan, sementara itu ozon juga memanfaatkan OH untuk mempercepat terbentuk $^{\bullet}OH$ dalam proses ozonasi. Dengan demikian

peningkatan laju degradasi akibat adanya interaksi campuran melalui ozonasi lebih kecil dibandingkan peningkatan laju degradasi melalui substitusi nukleofilik dalam proses hidrolisis saja. Jadi peningkatan laju degradasi karbofuran dan endosulfan dalam campuran pada ozonasi adalah efek positif dari interaksi karbofuran-endosulfan dalam hidrolisis.



Gambar 4.27. Pengaruh interaksi campuran karbofuran-endosulfan pada laju degradasi karbofuran dengan proses hidrolisis dan ozonasi tanpa karbon aktif



Gambar 4.28. Pengaruh interaksi campuran karbofuran-endosulfan pada laju degradasi endosulfan dengan proses hidrolisis dan ozonasi tanpa karbon aktif

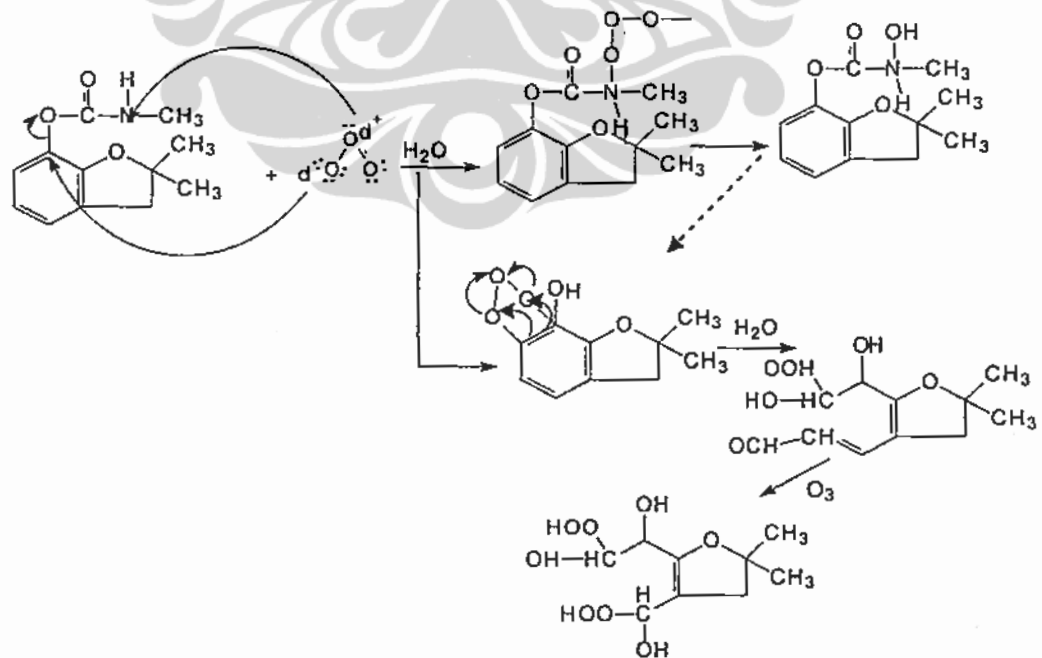
Mekanisme reaksi degradasi Campuran karbofuran- endosulfan secara ozonasi

Pengaruh interaksi karbofuran dengan endosulfan pada hidrolisis selama ozonasi. Alur reaksi dapat dilihat mulai dari alur reaksi hidrolisis campuran karbofuran dan endosulfan (skema 4.1), alur reaksi ozonasi karbofuran (Skema 4.3) dan endosulfan tunggal (skema 4.2) serta hasil reaksi campuran karbofuran dan endosulfan pada hidrolisis, ozonasi tanpa dan dengan karbon aktif dari data hasil identifikasi dari analisis GS/MS dapat dilihat pada skema (skema 4.4) (Enjarlis *et al.*, 2008).

Interaksi karbofuran dan endosulfan pada skema 4.1 terjadi karena karbofuran mempunyai gugus aktif yaitu karbamat ($-OOCNHCH_3$) dan endosulfan dengan gugus aktifnya yaitu khlor dan sulfonat ($-Cl$ dan $-OSO_2-$). Reaksi dimulai dengan pergeseran GK karbamat pada karbofuran dan khlor (Cl)

pada endosulfan oleh nukleofile OH^- . Peristiwa ini terjadi karena OH^- adalah basa yang kuat dan nukleofil yang sangat baik untuk menggeser GK. Cl adalah konjugat dari asam kuat, bersifat sangat elektronegatif dengan skala 3 (Fessenden, 1986) dan sekaligus termasuk nukleofil yang baik setelah OH^- . Dengan demikian lepasnya Cl adalah karena mudah terionisasi sehingga berdampak pada perubahan struktur karbofuran yaitu pada ikatan antara karbamat dengan karbon ($\text{C}-\text{OCONHCH}_3$). Pergeseran karbamat oleh Cl^- akan terus terjadi sampai khlor habis dari endosulfan. Akibatnya, laju penyisihan karbofuran dan endosulfan meningkat karena adanya reaksi pergeseran Cl oleh ion OH^- dan karbamat oleh ion Cl dan ion OH^- .

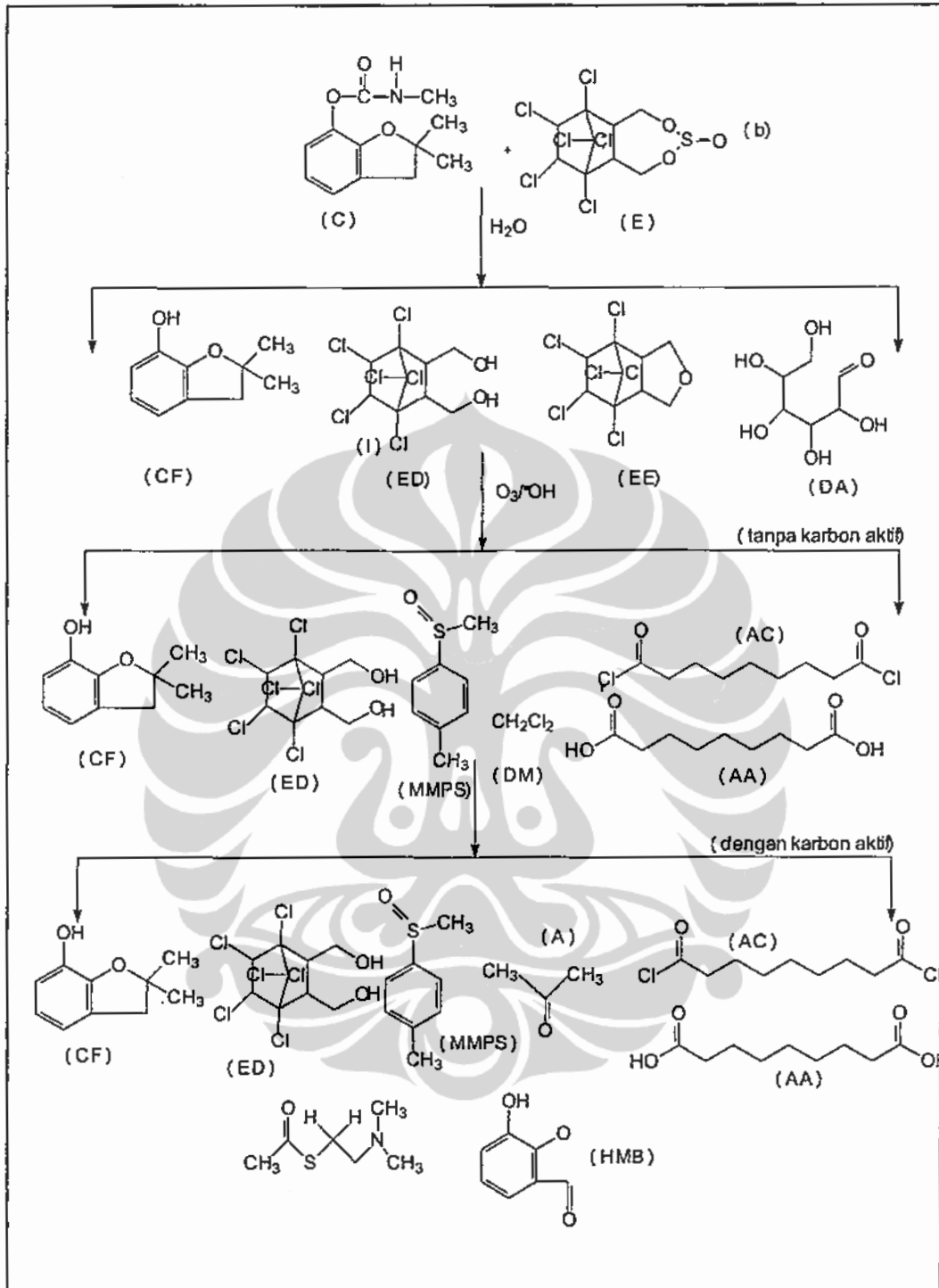
Ozonasi karbofuran diperkirakan terjadi pada atom Nitrogen (N) gugus karbamat secara elektrofil, amin sangat reaktif pada ozon karena adanya muatan negatif (Langlais *et al.*, 1991) dari N dan secara spontan menghasilkan karbofuran fenol (CF) karena gugus karbamat semakin bermuatan negatif dengan adanya tambahan hidroksi setelah ozonasi dalam air. Selanjutnya karbofuran fenol diperkirakan pada posisi meta cincin aromatis mengalami ozonasi secara elektrofil dan oleh OH^- sehingga membentuk senyawa asam.



Skema 4.3. Perkiraan mekanisme ozonasi karbofuran

Ozonasi endosulfan (E) oleh ozon pada skema 4.2 diperkirakan terjadi secara nukleofil di atom S pada gugus -O-OSO membentuk *endosulfan sulfat* (e) dan dalam air secara spontan membentuk *endodiol* (h), demikian seterusnya sehingga terbentuk senyawa *azeloil khlorida* dan asam *azeloil*. Ozonasi juga terjadi pada posisi Cl tersier secara nukleofil, karena pada posisi tersier Cl lebih mudah terlepas sehingga reaksi substitusi nukleofile terjadi oleh ozon demikian seterusnya sehingga terbentuk senyawa *azeloil khlorida* dan asam *azeloil*.

Ozonasi campuran karbofuran dan endosulfan dengan dan tanpa karbon aktif menghasilkan produk antara dengan analisa GC/MS dapat dilihat pada skema 4.5. Skema tersebut memperlihatkan bahwa pada hidrolisis dihasilkan dua produk antara dengan struktur molekul yang sama dengan produk antara dari proses ozonasi dengan dan tanpa karbon aktif yaitu karbofuran fenol (CF) dan endodiol (ED). Endosulfan eter (EE) dan D allosa adalah produk antara lanjut hasil hidrolis endosulfan dan sudah tidak terdeteksi lagi pada ozonasi dengan dan tanpa karbon aktif, karena sudah membentuk MMPS, dikloro metan (DM) dan asam azeloil (AA) dan azeloil khlorida (AC). Selanjutnya ozonasi dengan karbon aktif menghasilkan produk antara yang lebih banyak jika dibandingkan pada proses ozonasi tanpa karbon aktif.



Skema 4.4. Produk antara stabil campuran karbofuran dan endosulfan dengan hidrolisis dan ozonasi dengan dan tanpa karbon aktif hasil analisa GC/MS.

Evaluasi nilai k, Ea dan A

Tabel 4.13 adalah evaluasi pengaruh campuran pada degradasi karbofuran dan endosulfan dengan proses ozonasi. Dari tabel tersebut dapat dilihat, laju degradasi karbofuran dengan ozonasi lebih cepat dibandingkan ozonasi endosulfan, hal ini disebabkan karbofuran mempunyai struktur molekul lebih sederhana dibandingkan endosulfan dan mempunyai gugus aktif (-NH- dan fenol) yang lebih selektif terhadap ozon dibandingkan gugus aktif (Cl dan -OSOO-) yang dimiliki oleh endosulfan. Tabel 4.13 memperlihatkan energi aktivasi (Ea) dan faktor tumbukan (A) untuk karbofuran dan endosulfan dalam campuran lebih kecil dari degradasi dalam keadaan tunggal (Enjarlis *et al.*, 2007b, 2007c, 2008). Hal ini dapat terjadi, pada degradasi campuran tumbukan ozon terbagi dengan karbofuran dan endosulfan akibatnya tumbukan ozon dengan karbofuran/endosulfan berkurang jika ozonasi dilakukan pada karbofuran/endosulfan secara tunggal. Dengan demikian nilai A pada campuran lebih kecil dibandingkan pada degradasi karbofuran/endosulfan tunggal. Sementara itu, kecilnya nilai Ea campuran dapat terjadi karena pada ozonasi campuran, karbofuran lebih cepat bereaksi dengan ozon dibandingkan dengan endosulfan ($k_{\text{karbofuran}} > k_{\text{endosulfan}}$) dan menghasilkan senyawa yang seolah-olah dapat berfungsi sebagai katalis seperti $\cdot\text{OH}$ atau H^+ dari NH, sehingga dengan demikian energi aktivitas ozonasi campuran lebih kecil dari pada ozonasi dalam keadaan tunggal.

Tabel 4.13 Evaluasi pengaruh campuran terhadap degradasi karbofuran dan endosulfan dengan proses ozonasi

	ozonasi dengan karbon aktif				ozonasi tanpa karbon aktif			
	endosulfan		karbofuran		endosulfan		karbofuran	
	tunggal	campuran	tunggal	campuran	tunggal	campuran	tunggal	campuran
Ea								
kalori/mol	6586	4680	11.310	8.579	8631	7961	11908	9720
$k \times 10^{-1}$	1,154	1,324	1,499	1,516	1,027	1,133	1,256	1,289
menit ⁻¹								
A	$6,49 \times 10^3$	$3,17 \times 10^2$	$2,17 \times 10^7$	$2,32 \times 10^5$	$1,71 \times 10^5$	$0,08 \times 10^5$	$5,03 \times 10^7$	$1,35 \times 10^6$

Catatan: Ea = energi aktivasi, k = tetapan laju degradasi, dan A = faktor tumbukan

Pengaruh interaksi campuran karbofuran-endosulfan pada proses ozonasi dapat juga dilihat dari persamaan dan orde reaksi yang diperoleh pada Tabel 4.14. (Enjarlis *et al.*, 2008) Dari tabel tersebut dapat dilihat bahwa, ozonasi campuran karbofuran-endosulfan dengan dan tanpa karbon aktif dapat memberikan efek sinergi terhadap peningkatan laju degradasi karbofuran dan endosulfan yaitu ditunjukkan dengan orde bernilai negatif. Dari persamaan tersebut dapat dilihat, pada ozonasi endosulfan dalam campuran dengan karbon aktif terjadi peningkatan laju degradasi sebesar 2,3 kalinya dari hasil ozonasi endosulfan secara tunggal dan 1,5 kali peningkatan jika ozonasi endosulfan dalam campuran tanpa karbon aktif. 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 endosulfan selama hidrolisis.

Tabel 4.14. Pengaruh campuran karbofuran-endosulfan terhadap laju degradasi

insektisida	$\frac{d[C]}{dt}$ Campuran (20 °C)	
	Ozonasi dengan karbon aktif	Ozonasi tanpa karbon aktif
endosulfan	$1,87 \times 10^{-2} \cdot C_E \cdot C_K^{-0,521}$	$9,93 \times 10^{-2} \cdot C_E \cdot C_K^{-0,280}$
karbofuran	$1,20 \times 10^{-2} \cdot C_K \cdot C_E^{-0,254}$	$8,46 \times 10^{-2} \cdot C_K \cdot C_E^{-0,114}$

4.2.6. Peranan karbon aktif pada ozonasi karbofuran dan endosulfan

Pengaruh karbon aktif pada degradasi karbofuran dan endosulfan melalui ozonasi dilakukan dengan melihat pengaruh karbon aktif pada laju degradasi dan produk antara yang dihasilkan dari proses ozonasi campuran karbofuran-endosulfan dengan dan tanpa karbon aktif.

4.2.6.1. Pengaruh karbon aktif pada degradasi karbofuran dan endosulfan

Penggunaan karbon aktif pada ozonasi karbofuran dan endosulfan tunggal dan campuran bertujuan mempercepat laju degradasi karbofuran dan endosulfan. Pengaruh karbon aktif pada laju degradasi insektisida dapat dievaluasi dengan melihat perubahan nilai tetapan laju degradasi (k), energi aktivasi (E_a) pada Tabel 4.15. Berdasarkan Tabel tersebut dapat dilihat bahwa laju degradasi endosulfan melalui ozonasi dengan karbon aktif meningkat tidak signifikan dibandingkan ozonasi tanpa karbon aktif (Enjarlis *et al.*, 2006b, 2007a, 2007b, 2007c, 2008). 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 $e^{-E/RT}$ 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_E/C_{E_0} Vs t untuk proses hidrolisis, adsorpsi, ozonasi dengan dan tanpa karbon aktif pada Gambar 4.29.

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	E_a
Endosulfan	6,586	1,154	8,631	1,027	12	23
Karbofuran	11,310	1,499	11,908	1,256	20	5

Enjarlis (2008), Fenomena Penyisihan Campuran Insektisida (Karbofuran- Endosulfan) dengan Teknik Ozonasi

Berdasarkan hasil evaluasi nilai k , E_a dan $e^{-E/RT}$ pada degradasi karbofuran dan endosulfan melalui ozonasi dengan karbon aktif, dapat disimpulkan bahwa peran karbon aktif dalam meningkatkan laju degradasi reaktan awal karbofuran dan endosulfan secara keseluruhan kurang signifikan apalagi pada karbofuran. Hal ini disebabkan karbofuran dan endosulfan lebih reaktif pada ozon, sehingga adanya peningkatan $\cdot\text{OH}$ pada ozonasi dengan karbon aktif tidak berpengaruh banyak pada degradasi karbofuran dan endosulfan. Namun demikian degradasi produk antara lanjut dengan radikal hidroksida diyakini mampu menguraikan menjadi senyawa sederhana, karena radikal hidroksida bereaksi dengan kontaminan secara tidak selektif.

Tabel 4.16. Pengaruh karbon aktif pada ozonasi karbofuran dan endosulfan tunggal.

Proses	karbofuran		endosulfan	
	E_a (kJ/mol)	$e^{-\frac{E}{R.T}}$	E_a (kJ/mol)	$e^{-\frac{E}{R.T}}$
Ozonasi	50	$2,0 \times 10^{-9}$	36	$6,2 \times 10^{-7}$
Ozonasi + karbon aktif	47	$7,0 \times 10^{-9}$	28	148×10^{-7}
% peningkatan		3,6 kali		24 kali

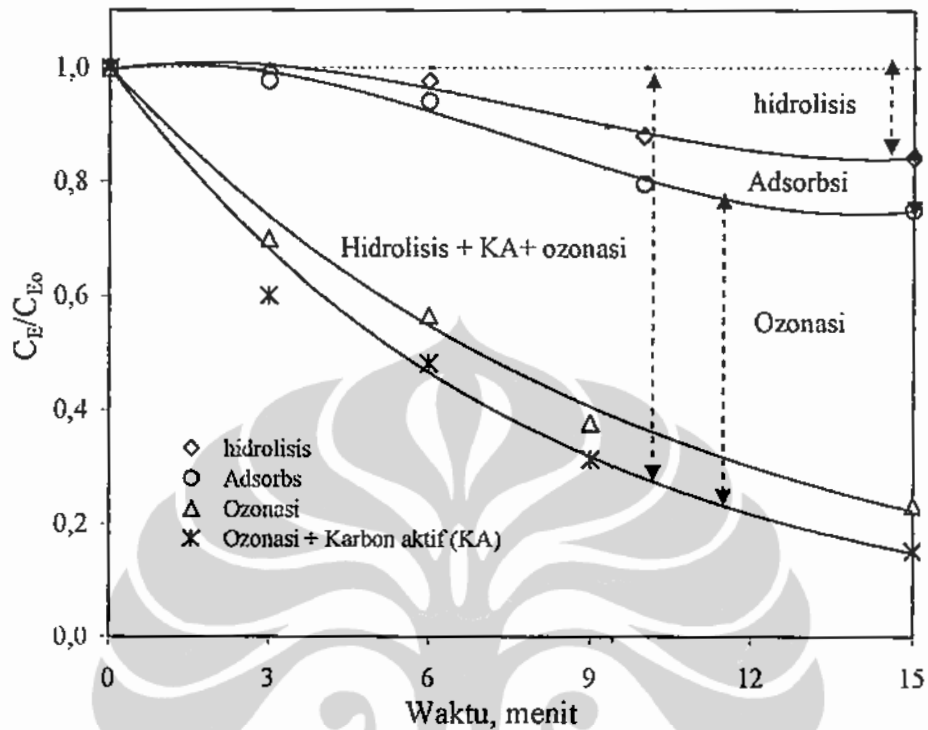
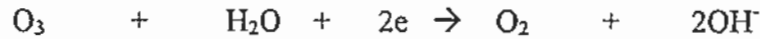
Peran karbon aktif pada ozonasi endosulfan dan karbofuran dapat juga diketahui dari evaluasi kurva C_E/C_{E_0} Vs t pada Gambar 4.29 dan dibuktikan dari hasil evaluasi identifikasi produk antara. Gambar 4.29 memperlihatkan, selisih peningkatan penyisihan endosulfan pada ozonasi dengan karbon aktif dengan 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.

Ozonasi senyawa organik pada permukaan karbon aktif identik dengan mekanisme ozonasi pada permukaan heterogen pada Gambar 2.10. Reaksi terjadi

dalam fasa homogen dalam bulk dan pada fasa heterogen dengan melewati tahapan sebagai berikut: *dalam fasa homogen* terjadi reaksi secara langsung antara O_3 terlarut dengan kontaminan organik dan reaksi secara tidak langsung zat organik (M) dengan $\cdot OH$ hasil dekomposisi ozon dalam larutan oleh OH^- dan pada permukaan katalis oleh OH^- serta H_2O_2 . *Pada fasa heterogen*, terjadi adsorpsi secara bersamaan zat organik dengan ozon secara kimia pada permukaan katalis (Valdes. *et al.*, 2003; Logemann dan Annee, 1997). Kemudian pada permukaan katalis ozon terdekomposisi membentuk radikal oksigen (O^{\cdot} , O_2^{\cdot} ...) dan bereaksi dengan zat organik pada permukaan katalis. Radikal oksigen ini dihasilkan secara terus menerus oleh ozon terlarut bersamaan dengan pembentukan $\cdot OH$ (Jans dan Hoigne, 1998). Selanjutnya terjadi desorpsi hasil reaksi pada permukaan katalis, karena kesukaan senyawa hasil oksidasi pada permukaan katalis berkurang dan akhirnya oleh O_3 dan radikal oksigen diuraikan membentuk karbonat.

Berdasarkan hasil percobaan pada Gambar 4.10 bahwa adsorpsi endosulfan pada permukaan karbon aktif sangat kecil selama ozonasi, sementara itu ozon dapat terserap pada permukaan karbon aktif (Kasprzyk *et al.*, 2003) dan terdekomposisi lebih cepat membentuk $\cdot OH$ dan radikal oksigen. Terbentuknya $\cdot OH$ diketahui dari berkurangnya jumlah ozon terlarut dalam air demin setelah penambahan karbon aktif ini dapat dilihat dari data kelarutan ozon pada Tabel L.5.4. Pengurangan jumlah ozon terlarut dalam air demineral terjadi dari kelarutan ozon dalam air demin $0,0298 \text{ g.L}^{-1}.\text{menit}^{-1}$ dan setelah ditambahkan karbon aktif kelarutan ozon dalam air demineral berkurang menjadi $0,0230 \text{ g.L}^{-1}.\text{menit}^{-1}$. Adanya $\cdot OH$ dapat juga diperlihatkan dari hasil identifikasi produk antara ozonasi campuran karbofuran dan endosulfan dengan karbon aktif menggunakan GC/MS pada Tabel 4.17.

Pembentukan $\cdot OH$ pada permukaan karbon aktif terutama disebabkan adanya 2 elektron dasar yang terdapat pada kulit terluar senyawa carbon dan dengan ozon dalam air serta karbon aktif terjadi reaksi pembentukan OH^- (Polo *et al.*, 2005), ion OH^- ini berfungsi sebagai inisiator dalam dekomposisi ozon menjadi $\cdot OH$ (Langlais, *et al.*, 1991) reaksi pembentukan ion hidroksi ini dapat dilihat pada reaksi sebagai berikut:



Gambar 4.29. Pengaruh hidrolisis, adsorpsi, ozonasi dengan dan tanpa karbon aktif pada penyisihan endosulfan pada $C_{E0} \sim 5,6 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$, pH 7

4.2.6.2. Pengaruh karbon aktif pada produk antara ozonasi campuran karbofuran dan endosulfan

Identifikasi produk antara dilakukan pada ozonasi dengan dan tanpa karbon aktif campuran karbofuran-endosulfan pada 5 menit dan 15 menit proses. Percobaan ini ditujukan, untuk mengetahui produk antara yang dihasilkan dan lebih lanjut digunakan untuk memperkirakan alur reaksi degradasi karbofuran dan endosulfan.

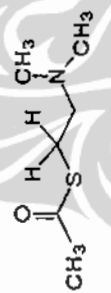
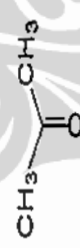
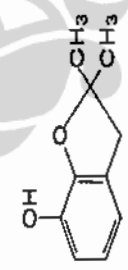
Kualifikasi produk antara:

Identifikasi produk antara pada ozonasi campuran karbofuran-endosulfan, dilakukan menggunakan GC/MS sebagai alat analisis. Hasil analisis diperoleh, melalui fragmentasi ion molekul dan massa ion dari data pustaka NIST yang terdapat pada GC/MS. Produk antara yang diperoleh dinyatakan dalam Tabel 4.17. Dari Tabel tersebut dapat di lihat bahwa, pada 15 menit proses teridentifikasi

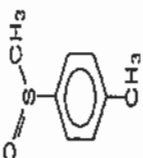
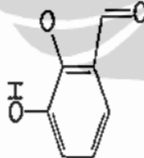


8 produk dari hasil ozonasi dengan karbon aktif dan 6 produk dari hasil ozonasi tanpa karbon aktif. Kemiripan produk antara yang diperoleh dari data pustaka NIST mencapai 73-90%. Berdasarkan produk antara pada Tabel 4.17, diperkirakan masih ada produk antara lain yang tidak terdeteksi karena kadar kecil dan keterbatasan sensitivitas GC/MS.

Tabel 4.17 memperlihatkan bahwa, produk ozonasi nomor 3, 4 dan 6 teridentifikasi masing-masing sebagai senyawa *aseton* (A), *2,2-dimethyl-2,3-dihydro-benzofuran-7-ol* atau *Carbofuran fenol* (CF), dan *4-hydroxy-2-methoxy benzaldehyde* (HMB). Senyawa tersebut adalah hasil degradasi *karbofuran* (C) dalam campuran pada ozonasi dengan karbon aktif, sedangkan pada ozonasi tanpa karbon aktif hanya teridentifikasi produk nomor 4 yang merupakan hasil degradasi *karbofuran* (C) (Enjarlis *et al.*, 2008). CF umumnya dihasilkan dari cleavage gugus karbamat dari grup *karbofuran*, dan merupakan produk utama hasil degradasi *karbofuran* melalui ozonasi baik dengan maupun tanpa karbon aktif. CF juga terdeteksi pada hidrolisis *karbofuran* (Wei *et al.*, 2001), degradasi *karbofuran* dengan AFT (Wang *et al.*, 2003) dan photo-degradasi dengan eksitasi larutan Fe(III) kompleks dengan radiasi UV (Katsumata *et al.* 2005). Senyawa A dan HMB terbentuk dari oksidasi lanjut CF pada cincin furan oleh $\cdot\text{OH}$ pada ozonasi dengan karbon aktif (Enjarlis *et al.*, 2008).

Table 4.17. Produk ozonasi secara campuran karbofuran-endosulfan dalam campuran melalui ozonasi katalitik dan non-katalitik.

No Produk	Retention time (min)	Berat molekul (m/z)	Struktur molekul Produk	Simbol	Keterangan
1	2,607	84	<chem>CH2Cl2</chem>	DM	Produk pada ozonasi tanpa karbon aktif Berasal dari endosulfan pada posisi C di 10
2	2.617	99		SDAE	Produk pada ozonasi dengan karbon aktif Gabungan produk antara yang berasal dari karbofuran dan endosulfan
3	2.648	58		A	Produk pada ozonasi dengan karbon aktif Diperkirakan berasal dari degradasi CF yang terbentuk bersamaan dengan senyawa HMB
4	3.425	164		CF	Produk pada ozonasi dengan dan tanpa karbon aktif Produk produk antara I dari carbofuran, juga dihasilkan pada hidrolisis carbofuran.

Enjarlis (2008), Fenomena penyisihan campuran insektisida (Karbofuran-Endosulfan) dengan teknik ozonasi

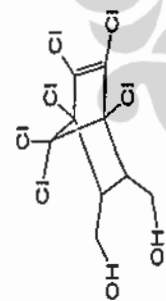
5	3.522	168	 MMPS	<p>Produk pada ozonasi dengan dan tanpa karbon aktif</p> <p>Hasil penguraian HMB yang membentuk senyawa fenol. Senyawa fenol ini diduga bereaksi dengan intermediate yang berasal dari endosulfan</p>
6	4.750	152	 HMB	<p>Produk pada ozonasi-dengan-karbon-aktif</p> <p>Diperkirakan berasal dari degradasi CF yang terbentuk bersamaan dengan senyawa HMB</p>
7	6.055	188	 AA	<p>Produk pada ozonasi dengan dan tanpa karbon aktif</p> <p>Hasil reaksi oksidasi lanjut senyawa endodiol dengan ozon atau OH radikal dan membentuk senyawa asam karboksilat.</p>
8	7.725	224	 AC	<p>Produk pada ozonasi dengan dan tanpa karbon aktif</p> <p>Senyawa ini terbentuk dari reaksi asam karboksilat (Azelaic acid) dengan Cl yang bebas dan menggantikan gugus OH.</p>

Produk pada ozonasi dengan dan tanpa karbon aktif

358

9.763

9



HBH

Senyawa ini merupakan Intermediate I dari endosulfan, peka terhadap reaksi oksidasi lanjut, terbentuk akibat putusannya ikatan OS-O secara hidrolitik, atau endosulfan teroksidasi oleh ozon kemudian terhidrolisis senyawa diol yang (Peter Sykes, 1986)

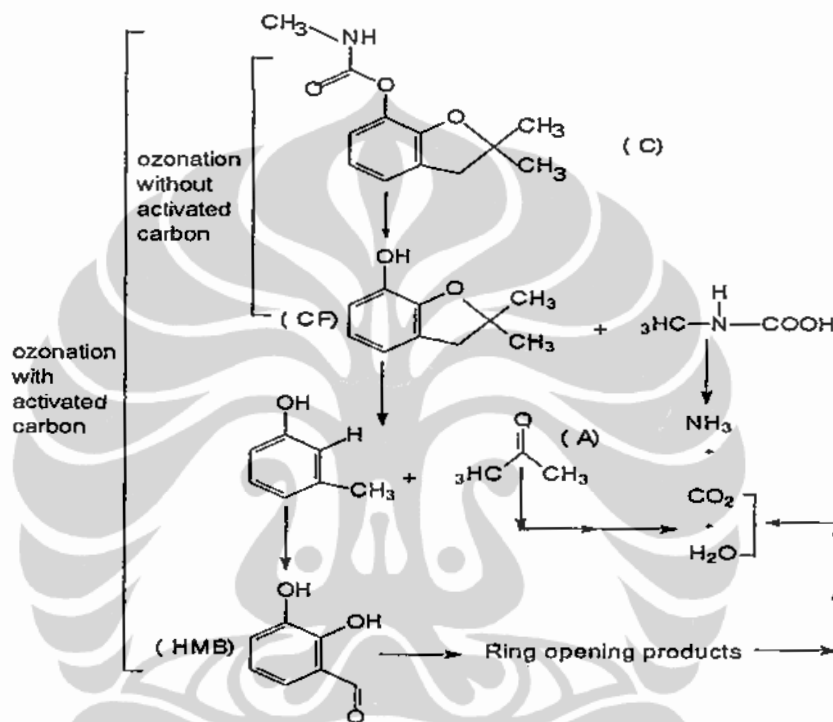
Produk ozonasi nomor 1,7, 8 and 9 teridentifikasi masing sebagai senyawa dikloro methane (DM), 1,4,5,6,7,7-hexachlorobicyclo[2.2.1]-5-heptene-2 (HCH) atau endodiol, azelaic acid (AA) dan azelaoyl chloride (AC). Senyawa 7, 8 dan 9 dihasilkan dari degradasi endosulfan (E) dalam campuran melalui ozonasi dengan dan tanpa karbon aktif (Enjarlis *et al.*, 2008), sedangkan DM adalah senyawa toksik dalam dosis tinggi (Gessner, 1981) dihasilkan dari ozonasi endosulfan tanpa karbon aktif. HCH adalah produk utama ozonasi endosulfan yang juga terdeteksi pada hidrolisis dan fotolisis endosulfan (Gilliom *et al.*, 1999). AA dan AC adalah produk antara yang terbentuk dari hasil oksidasi lanjut HCH dengan OH^\cdot dan O_3 .

Produk ozonasi nomor 2 teridentifikasi sebagai senyawa *S*-[2-(di methyl amino) ester] (SDAE) adalah produk hasil interaksi antara produk antara karbofuran dan endosulfan melalui ozonasi dengan karbon aktif. Produk nomor 5 diidentifikasi sebagai senyawa methyl 4-methy-lphenylsulfoxide (MMPS) adalah hasil interaksi antara produk antara karbofuran dan endosulfan melalui ozonasi dengan dan tanpa karbon aktif (Enjarlis *et al.*, 2008).

Perkiraan alur degradasi karbofuran dan endosulfan dalam campuran dilakukan berdasarkan percobaan ozonasi dengan dan tanpa karbon aktif pada skema 4.6 dan skema 4.7 (Enjarlis *et al.*, 2008). Skema 4.6 memperlihatkan, bahwa alur degradation karbofuran dalam campuran dimulai dengan terbentuknya CF kemudian A dan HMB melalui ozonasi dengan karbon aktif. Alur degradasi karbofuran dalam campuran melalui ozonasi tanpa karbon aktif hanya membentuk CF saja, hal ini menandakan bahwa ozon lebih selektif pada karbofuran dibandingkan terhadap CF.

Tahapan alur degradasi karbofuran yaitu; pertama cleavage gugus karbamat dari karbofuran, diserang oleh O_3 pada atom $-\text{COO}-$ dan membentuk CF. Pada waktu bersamaan asam karbamat terbentuk tetapi tidak terdeteksi, kemungkinan reaksi asam karbamat dengan O_3 dan/atau $\cdot\text{OH}$ berlangsung sangat cepat membentuk CO_2 , H_2O dan NH_3 (Katsumata *et al.*, 2005). Disamping itu, pada ozonasi dengan karbon aktif jumlah $\cdot\text{OH}$ dalam larutan meningkat dan

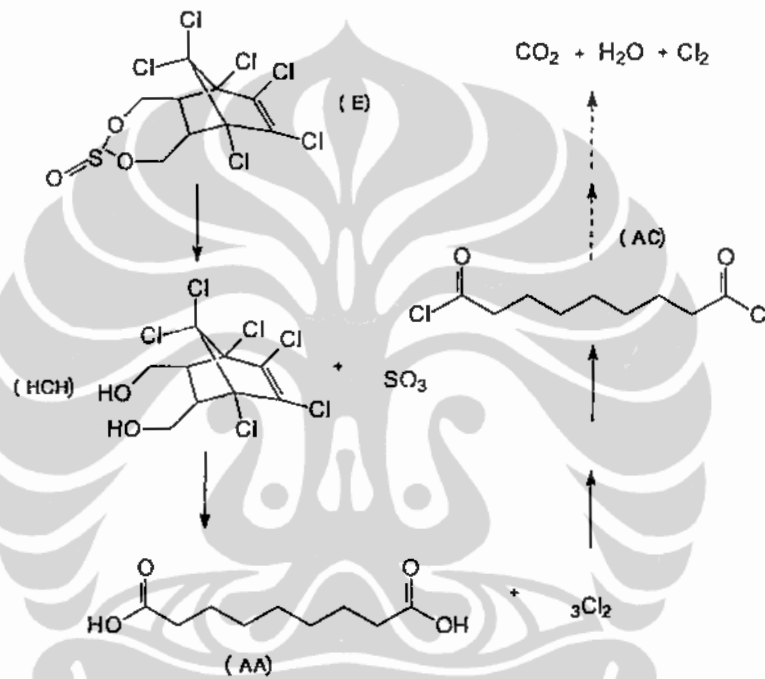
bereaksi dengan karbofuran dan/atau produk antara menghasilkan produk akhir CO_2 and H_2O . Katsumata *et al.*, (2005) melaporkan, bahwa alur degradasi karbofuran tunggal melalui photodegradasi dengan eksitasi larutan Fe(III) kompleks + radiasi UV dimulai dari pembentukan CF, kemudian 2,2-dimethyl-2,3-dihydro-benzofuran-3,7-diol (DDBF) dan 7-hydroxy-2,2-dimethyl-benzofuran-3-one (HDBF).



Skema 4.6. Perkiraan mekanisme degradasi karbofuran dalam campuran melalui ozonasi dengan dan tanpa karbon aktif (Enjarlis *et al.*, 2008).

Skema 4.7 memperlihatkan perkiraan alur degradasi endosulfan dalam campuran melalui ozonasi dengan dan tanpa karbon aktif. Dari skema tersebut dapat dilihat, bahwa sebagai produk utama adalah HCH atau endodiol kemudian membentuk *produk antara* lanjut yang teridentifikasi sebagai AA and AC. Secara kualitatif tidak ada perbedaan alur degradasi endosulfan pada ozonasi dengan dan tanpa karbon aktif, hanya saja DM pada ozonasi tanpa karbon aktif belum terurai sehingga pada 15 menit proses teridentifikasi oleh GC/MS. Pada ozonasi endosulfan dengan karbon aktif, DM tidak teridentifikasi karena terurai oleh $\cdot\text{OH}$ pada ozonasi dengan karbon aktif yang jumlah $\cdot\text{OH}$ meningkat dan berpengaruh besar pada degradasi produk antara dari endosulfan. $\cdot\text{OH}$ bereaksi secara tidak

selektif dan menyerang senyawa organik klorida melalui pelepasan hidrogen atau transfer elektron, selanjutnya terbentuk radikal organik. Radikal organik terdekomposisi membentuk produk antara *chlorinated* yang dioksidasi lanjut oleh $\bullet\text{OH}$ menghasilkan produk akhir seperti asam organik, ion klorida dan karbon dioksida (Benitez *et al.*, 2001). Dengan demikian DM akan terurai dengan cepat pada ozonasi dengan karbon aktif, sementara itu ozon tidak mampu mendegradasi DM dengan cepat.



Skema 4.7. Perkiraan mekanisme degradasi endosulfan dalam campuran melalui ozonasi dengan dan tanpa karbon aktif (Enjarlis *et al.*, 2008).

Skema 4.7 adalah alur degradasi endosulfan melalui ozonasi dengan dan tanpa karbon aktif. Dari skema tersebut dapat di lihat, bahwa degradasi endosulfan langsung membentuk endodiol dari endosulfan dan tidak menghasilkan endosulfan sulfat. Degradasi endosulfan secara biologi dengan fungsi *M. thermo-hyalospora* menghasilkan endosulfan sulfate (Shetty *et al.*, 2000). Endosulfan sulfate adalah senyawa yang toksik dan persistent bila dibandingkan dengan endosulfan (Stewart *et al.*, 1974). Berdasarkan proses ini, ozonasi dengan karbon aktif dapat digunakan sebagai salah satu proses untuk detoksifikasi endosulfan dan karbofuran.

Kuantifikasi produk antara stabil

Tabel 4.18 dan 4.19 adalah produk antara ozonasi dengan dan tanpa karbon aktif campuran karbofuran-endosulfan pada 5 menit dan 15 menit proses. Dari Tabel tersebut dapat di lihat bahwa, proses ozonasi berlangsung dengan baik. Perbandingan produk antara stabil yang terbentuk, dari degradasi campuran karbofuran-endosulfan melalui ozonasi dengan dan tanpa karbon aktif dapat dilihat pada Tabel 4.20. Dari tabel tersebut dapat di lihat bahwa pada 5 menit proses, luas area produk antara utama CF dan HCH pada ozonasi campuran karbofuran-endosulfan dengan karbon aktif lebih besar dibandingkan pada ozonasi tanpa karbon aktif. Kemudian pada 15 menit, produk antara CF turun sebesar 34 % pada ozonasi tanpa karbon aktif dan 83 % pada ozonasi dengan karbon aktif. Hal yang sama juga terjadi pada intermediate utama endosulfan yaitu HCH pada 15 menit proses turun sebesar 45% melalui ozonasi tanpa karbon aktif dan 75% pada ozonasi dengan karbon aktif. *Intermediate* lain yang juga mengalami kenaikan luas area pada ozonasi tanpa karbon aktif adalah AA dan AC pada 15 menit proses, sedangkan pada ozonasi dengan karbon aktif AA mengalami penurunan sebesar 100% dan AC turun sebesar 54,34%.

Perbedaan penurunan dan peningkatan luas area produk antara yang cukup besar pada ozonasi karbofuran dan endosulfan dengan karbon aktif dan tanpa karbon aktif terjadi karena adanya peranan dari $\cdot\text{OH}$, yang jumlahnya pada ozonasi dengan karbon aktif lebih banyak dibandingkan pada ozonasi tanpa karbon aktif.

Tabel 4.18. Produk antara stabil ozonasi tanpa karbon aktif campuran karbofuran-endosulfan

t mnt	R. time	BM	Rumus	NAMA	Simbol	Area	% kemiripan
5							
	3,75	164	$\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_2$	Carbofuran fenol	CF	15363804	83
	6,075	188	$\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}_4$	Azelaic acid	AA	8838803	91
	6,525	221	$\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{NO}_3$	Carbofuran	C	722269	88
	7,725	224	$\text{C}_9\text{H}_{14}\text{Cl}_2\text{O}_2$	Azelaoyl Chloride	AC	907207	79
	9,238	404	$\text{C}_9\text{H}_6\text{Cl}_6\text{O}_3\text{S}$	Endosulfan	E	2637170	88
	9,763	358	$\text{C}_9\text{H}_8\text{Cl}_6\text{O}_2$	1,4,5,6,7,7-Hexachlorobicyclo[2,2,1]- heptene-2 (endodiol)	HBH	3148031	79

15	2,607	84	CH ₂ Cl ₂	Dikloro metana	DE	2118761	76
	3,713	154	C ₈ H ₁₀ O _s	Methyl 4-methylphenylsulfoxide	MMPS	1041131	74
	4,176	164	C ₁₀ H ₁₂ O ₂	Carbofuran fenol	CF	10129827	77
	6,072	188	C ₉ H ₁₆ O ₄	Azelaic acid	AA	10419175	95
	6,625	221	C ₁₂ H ₁₅ NO ₃	Carbofuran	C	484283	89
	7,735	224	C ₉ H ₁₄ Cl ₂ O ₂	Azelaoyl Chloride	AC	953472	90
	9,233	404	C ₉ H ₆ Cl ₆ O ₃ S	Endosulfan	E	2375374	87
	9,763	358	C ₉ H ₈ Cl ₆ O ₂	1,4,5,6,7,7-Hexachlorobicyclo[2,2,1]-5heptene-2 (endodiol)	HCH	1731796	73

Tabel 4.19. Produk antara ozonasi dengan karbon aktif campuran karbofuran-endosulfan

t	R. time	BM	Rumus	NAMA	Simbo	Area	% Kemiripan	
5	2,648	58	C ₃ H ₆ O	Acetone	A	280371	95	
	3,432	164	C ₁₀ H ₁₂ O ₂	Carbofuran fenol	CF	1513193	71	
	6,55	188	C ₉ H ₁₆ O ₄	Azelaic acid	AA	261224	85	
	8,883	224	C ₉ H ₁₄ Cl ₂ O ₂	Azelaoyl Chloride	AC	183761	79	
	10,768	404	C ₉ H ₆ Cl ₆ O ₃ S	Endosulfan	E	674519	90	
	11,396	358	C ₉ H ₈ Cl ₆ O ₂	1,4,5,6,7,7-Hexachlorobicyclo[2,2,1]-5heptene-2 (endodiol)	HCH	1254501	84	
	15	2,617	99	C ₆ H ₁₃ NOS	S-[2-(dimethylamino) ester	SDAE	123844	86
		3,425	164	C ₁₀ H ₁₂ O ₂	Carbofuran fenol	CF	261896	82
		3,522	168	C ₉ H ₁₂ OS	Methyl 4-methylphenylsulfoxide	MMPS	166528	74
4,751		152	C ₈ H ₈ O ₃	4-Hydroxy-2-Methoxy Benzaldehyde (endodiol)	HMB	42649	75	
7,352		221	C ₁₂ H ₁₅ NO ₃	Carbofuran	C	44353	78	
8,888		224	C ₉ H ₁₄ Cl ₂ O ₂	Azelaoyl Chloride	AC	283682	80	
10,762		404	C ₉ H ₆ Cl ₆ O ₃ S	Endosulfan	E	53962	74	
11,394		358	C ₉ H ₈ Cl ₆ O ₂	1,4,5,6,7,7-Hexachlorobicyclo[2,2,1]-5heptene-2 atau endodiol	HCH	234510	82	

Tabel 4.20. Pengaruh karbon aktif pada degradasi insektisida (produk antara) dalam campuran diamati dari 5 dan 15 menit proses ozonasi

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

4.3. 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, 4.27, 4.28, dan 4.29 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).

Penyisihan karbofuran dan endosulfan melalui hidrolisis berlangsung signifikan jika lingkungan perairan terpapar oleh pestisida dalam kadar dan pH yang tinggi ($>5,5 \times 10^{-5}$ mol/L), sedangkan pada kadar dan pH yang rendah ($<5,5 \times 10^{-5}$ mol/L) peran reaksi hidrolisis pada penyisihan insektisida semakin berkurang. Hal ini didasarkan hasil penelitian pengaruh kadar awal terhadap penyisihan karbofuran dan endosulfan melalui hidrolisis yang telah dibahas melalui Gambar 4.26 dan 4.27. Atas dasar hasil tersebut, untuk menanggulangi pencemaran air perikanan yang berasal dari air irigasi yang sudah tercemar oleh pestisida, disarankan sebaiknya sumber air yang berasal dari irigasi tersebut jangan langsung di alirkan ke dalam kolam ikan, tetapi di tampung dan dibiarkan beberapa hari dalam kolam lain guna memberi kesempatan kepada residu

pestisida terurai secara reaksi hidrolisis. Kemudian untuk mengurangi jumlah residu pestisida lebih lanjut, air dari kolam penampungan di alirkan ke kolam ikan melalui pipa dan ozon di injikkan pada saat air masuk ke dalam kolam. Penentuan dosis ozon yang tepat untuk aplikasi selanjutnya diperlukan studi optimasi penggunaan ozon dalam degradasi pestisida di lingkungan tempat dimana teknologi ini diterapkan.

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/NO: 82 / Tahun 2001). Atas dasar hasil penelitian ozonasi campuran karbofuran-endosulfan pada kadar 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/Gub/Ja-Bar/ NO: 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 aliran air irigasi dilakukan dalam pipa dengan cara injeksi.

BAB V

KESIMPULAN DAN SARAN

5.1. KESIMPULAN

Berdasarkan hasil penelitian *Fenomena penyisihan campuran insektisida (karbofuran-endosulfan) dengan teknik ozonasi* dalam air dengan penambahan karbon aktif, dapat disimpulkan bahwa karbofuran dan endosulfan dapat didegradasi baik secara adsorpsi, hidrolisis dan ozonasi. Dari ketiga proses yang dilakukan peran ozonasi lebih dominan dibandingkan dengan hidrolisis dan adsorpsi pada penyisihan karbofuran dan endosulfan.

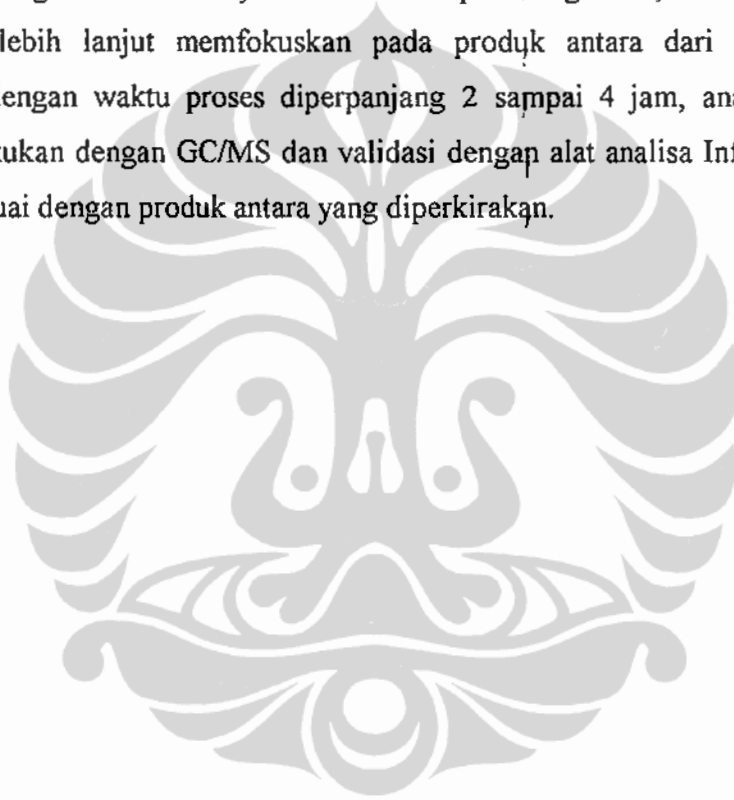
Berdasarkan nilai tetapan laju hidrolisis (k_h) karbofuran dan endosulfan tunggal maupun campuran pada pH (5, 7, dan 9), kadar awal ($1,8 - 12 \times 10^{-5}$ mol/L) dan suhu $29 \pm 1^\circ\text{C}$, dapat disimpulkan bahwa; pengaruh proses hidrolisis cukup signifikan pengaruh pada penyisihan karbofuran dan endosulfan terutama pada kadar, pH yang semakin besar dan hidrolisis insektisida dalam bentuk campuran. Pada kadar insektisida lebih rendah ($\leq 5,5 \times 10^{-5}$ mol/L) pengaruh hidrolisis pada laju degradasi insektisida relatif kecil dan dapat diabaikan. Oleh karena itu untuk pemaparan insektisida pada kadar rendah diperlukan proses ozonasi untuk mempercepat degradasi karbofuran dan endosulfan. Sementara itu, pengaruh interaksi gugus fungsi (GK) karbofuran yaitu karbamat dengan GK endosulfan terutama khlor yang bersifat sangat elektronegatif pada proses hidrolisis memberikan efek positif pada laju degradasi masing-masing insektisida baik dalam hidrolisis maupun dalam ozonasi.

Berdasarkan nilai tetapan laju ozonasi (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 kadar 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 pada proses hidrolisis. Hal yang sama juga terjadi pada ozonasi dengan karbon aktif bahwa, peran reaksi oksidasi oleh ozon jauh lebih besar dibandingkan pada 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 dilakukan 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 internal, eksternal 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 ketika tidak memberikan pengaruh yang signifikan pada 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 analisis GC/MS secara kuantitatif, adanya karbon aktif dapat mempercepat laju degradasi lanjut produk antara ozonasi campuran

Penelitian ozonasi campuran insektisida ini diharapkan dapat diaplikasikan di lingkungan, supaya mencapai sasaran yang dikehendaki disarankan melakukan uji coba sesuai kondisi lingkungan perairan sebenarnya karena, di perairan juga terdapat mineral-mineral dan logam seperti Fe yang dapat mempercepat proses ozonasi. Kemudian berdasarkan hasil penelitian produk antara dari hidrolisis campuran karbofuran-endosulfan dengan analisis GC/MS, salah satu senyawa yang dihasilkan adalah endosulfan eter yang merupakan senyawa bersifat racun, walaupun dengan ozonasi senyawa tersebut dapat didegradasi, disarankan untuk penelitian lebih lanjut memfokuskan pada produk antara dari hasil proses hidrolisis dengan waktu proses diperpanjang 2 sampai 4 jam, analisa produk antara dilakukan dengan GC/MS dan validasi dengan alat analisa Infra Red pada kondisi sesuai dengan produk antara yang diperkirakan.



DAFTAR PUSTAKA

- Awasthi, N., Singh, A-K., Jain, R-K., Khangarot, B-S. dan Kumar, A. (2003), Degradation dan detoxification of endosulfan isomers by a defined co-culture of two Bacillus strains, *Appl. Microbiol Biotechnol*, 62, (2-3), 279-83.
- 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.
- Beltran, F-J., Rivas, F-J., Fernandez, L-A., Alvarez P-M. dan Montero-de-Espinosa, R. (2002), Kinetics of Catalytic Ozonation of Oxalic Acid in Water with Activated Carbon, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 41, 6510 -6517.
- Beltran, F-J., Rivas, F-J. dan Montero-de-Espinosa, R. (2004), A TiO_2/Al_2O_3 . Catalys to improve the ozonation of oxalic in Water, *Applied Catalysis B. Environmental*, 42, 101-109.
- Benitez, F-J., Jesus, B-H., Acero, F-J. dan Javier Rubio. (2000), Rate constants for the reaction of Ozone with chlorophenol in aqueous solutions, *J. Hazard. Materials*, B 79, 271-385.
- 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.
- Benitez, F-J., Acero, J-l. dan Real, F-J. (2002), Degradation of carbofuran by using ozone, UV radiation dan advanced oxidation processes, *J. Hazard. Material*, B89: 51- 65.

- Bowers, A., Netzer, A. dan Norman, J-D. (1973)**, Ozonation of wastewater-some technical dan economic aspects, *The Canadian Journal of Chem. Engineering*, 51,(3), 332.
- 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.
- Buxton, G-V., Greenstock, C-L., Helman, A-B. dan Ross. (1988)**, Critical review of rate constants for reaction of hydrated electrons, hydrogen atom, dan hydroxyl radicals (HO•/O•) in aqueous solutions, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 17, 513-886.
- Chen-Hung Ni., Chen Jong-Nan. dan Tsai Yuap-Cheng. (2002)**, Heterogen Catalytic Ozonation of 2-Dichlorophenol Using Zeolite as a Catalys Proceeding of the International Conference, Hongkong, 201 – 209.
- Chopra, N-A. dan Mahfouz. (1977)**, Metabolism of endosulfan I, endosulfan II, dan endosulfan sulfate in tobacco leaf, *J. Agric. Food Chem*, 25-32.
- Chu, W. dan Ching, M-H. (2003)**, Modeling the ozonation of 2,4-dichlorophoxyacetic acid through a kinetic approach, *Water Research*. 37, 39-46.
- Ciardelli, G. dan Ranieril, N. (2001)**, The treatment dan reuse of wastewater in the textile industry by means of ozonation dan electro-flocculation, *Water Research*, 35, (2), 567-572.
- Connell, D-W. dan Miller G-J. (1995)**, Chemistry dan Ecotoxicology of Pollutan". *Wiley-Interscience Publication*.
- Cook, J-L., Baumann, P., Jackman, J-A. dan Stevenson, D. (2004)**, Pesticide characterisyics that Affect water quality Texas Agricultural Extension Service, *The Texas A%M University System*.

24p. (<http://insects.tamu.edu/extension/bulleins/water/water01.html>)

Eagleton, J. (1999), Ozone (O₃) In Drinking Water Treatment, Draft – JGE.

Enjarlis, Bismo, S., Slamet. dan Roekmijati, W. S. (2006a), Laju degradasi karbofuran dan endosulfan di lingkungan budi daya air tawar, *Aquacultura Indonesiana*, 7,(3), 131-138.

Enjarlis, Bismo, S., Slamet. dan Roekmijati, W. S. (2006b), Studi pendahuluan ozonasi (katalitik dan non-katalitik) limbah cair karbofuran, *Reaktor*, 10,(2), 88-95.

Enjarlis, Bismo, S., Slamet. dan Roekmijati, W. S. (2007a), Karakteristik penyisihan endosulfan dalam air dengan reaksi hidrolisis, ozonasi katalitik dan non-katalitik, *Jurnal Teknologi*, 1,(XXI), 66-74.

Enjarlis, Bismo, S., Slamet. dan Roekmijati, W. S. (2007b), Kinetics degradation of carbofuran by ozonation in the presence activated carbon, *Proceeding 14th Regional symposium Chemical engineering (RSCE)*, UGM Yogyakarta Indonesia.

Enjarlis, Bismo, S., Slamet. dan Roekmijati, W. S. (2007c), Kinetics catalytic ozonation of endosulfan in water with activated carbon as catalyst, *Proceeding The 10th Quality in Research (QIR), International Conference*, UI Depok Indonesia.

Enjarlis, Bismo, S., Slamet. dan Roekmijati, W. S. (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), 3 (6) : 979-984

Ever, S. (2004), Environmental Fate of carbofuran, 14p. (<http://www.cdpr.a.gov/docs/emppm/pubs/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>)
- EPA. (2000)**, Removal of endocrine disruptor chemical using drinking water treatment processes, USEPA ORD, Document no: 625/R-00/015: Washington DC.
- FAO/WHO. (1977)**, Evaluations of some pesticide residues in food. Rome, Food dan Agriculture Organization of the United Nations, Joint Meeting of the FAO Panel of Experts on Pesticide Residues in Food dan the Environment dan the WHO Expert Group on Pesticide Residues (AGP: 1976/M/14).
- FAO/WHO. (1985)**, Data Sheet on Pesticides No. 56 — Carbofuran. Food dan Agriculture Organization of the United Nations dan World Health Organization (VBC/PDS/DS/85.56).
- Fogler, H-S. (1999)**, Elements of Chemical Reaction Engineering, *3rd ed.*; *Prentice-Hall*, Englewood Cliffs. NJ.
- Gamal El-Din, M. dan Daniel, W-S. (2002)**, Comparing Different Designs dan Scales of Bubble Columns for Their Effectiveness in Treating Kraft Pulp Mill Effluents, *Ozone Science & Engineering*, 24, 307-320.
- Gao, J., Ma, J. dan Yinghui Yu. (2002)**, Degradasi of 2,4-D By O_3/H_2O_2 Process dan Oxidation Mechanism, *Ozone Science dan Engineering*, Proceedings of the International Conference, Hongkong, 167-174.
- Gessner, G. dan Hawley. (1981)**, The Condensed Chemical Dictionary, Tenth edition Published by Van Nostrand States of America, New York.
-

- Gilliom, R-J. (1999)**, Pesticides in Ground Water, Lewis Publishers, London New York Washington, D.C.
- Gleze, W-H. (1987)**, Drinking water treatment with ozone, *Environmental Science dan Technology*, 20, (3), 224-230.
- Guiza, M., Ouederni, A. dan Ratel, A. June (2004)**, Decomposition of Dissolved Ozone in the Presence of Activated Carbon: An Experimental Study Ozone, *Science dan Engineering*, 26, (3), 299 – 307.
- Gunten, U-V. (2003)**, Ozonation of drinking water: Part I. Oxidation kinetics dan product formation, *Water Research*, 37, 1443 – 1467.
- Gurol, M-D. dan Vatistar R. (1987)**, Oxidation of phenolic compounds by ozone dan ozone dan UV radiation: a comparative study, *Water Res.*, 21, (8), 895-900.
- Haag, W-R. dan Yao, C-C-D. (1992)**, Rate constants for reaction of hydroxyl radicals with several drinking water contaminants, *Environ. Sci. Technol.*, 26, 1005-1013.
- Health dan Welfare Canada. (1991)**, Guidelines for Canadian drinking water quality, Ottawa, Ontario.
- Hornsby Arthur, G-R. dan Hemer, D-A. (1996)**, Pestisida propertie in The Environment, Springer-Verlag, New York.
- Howard, P-H., Robert, S., Boethling, Wiliam F-J,, William, M., Meylan. dan Michalenko, E-M. (1997)**, Environmental Degradation Rates, Editor Heather Taub Printup, Lewis Publishe.
- Hussain, S., Arshad, M., Saleem, M. dan Khalid, A. (2007)**, Biodegradation of alpha- dan beta-endosulfan by soil bacteria, *Biodegradation*, 18, (6), 731-740.
- Johns. (1997)**, Catalytic Ozonation Treat Explosive Contaminated Groundwater, *DOD/DOE Pollution Engineering*.
-

- Janknecht, P., Wilderer, P-A., Picard, C. dan Labort, A. (2001), Ozone water contacting by ceramic membrane, *Separation and purification Technology*, 25, 341-346.
- 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.
- Kale, S-P., Murthy, B-B-K. dan Raghu, K. (2001), Degradation of ¹⁴C-carbofuran in soil using a continuous flow system, *Chemosphere* 44, (4), 893-895.
- Kasprzyk-Hordern, B., Ziolek, M. dan Nawrocki, J. (2003), Catalytic Ozonation dan method of enhancing molecular ozone reaction in water treatment, *Applied Catalysis*, 46, 639-669.
- Katsumata, H., Matsuba, K., Kaneco, S., Suzuki, T., Ohta, K. dan Yobiko, Y. (2005), Degradasi of Carbofuran in aqueous solution by Fe(III) aquacomplexes a effective photocatalysts, *J. of Photochemistry dan Photobiology A : Chemistry*, 170, 239-245.
- 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.
- Kumar, K., Devi, S-S., Krishnamurthi, K., Kanade, G-S. dan Chakrabarti, T. (2007), Enrichment dan isolation of endosulfan degrading dan detoxifying bacteria, 68, (2), 317-322.
- Kuo, W-S., Chiang, Y-H. dan Lai, L-S. (2006), Degradation of carbofuran in water by solar photocatalysis in presence of photosensitizers, *J. Environ. Science Health*, B 41, (6), 937-48.
- Kwon, G-S., Sohn, H-Y., Shin, K-S., Kim, E. dan Seo, B-I. (2005), Biodegradation of the organochlorine insecticide, endosulfan, dan

the toxic metabolite, endosulfan sulfate, by *Klebsiella oxytoca*, *Appl. Microbiol Biotechnol.*, 67, (6), 845-850.

La Grega, M., Phillip, L., Buckingham. dan Jeffrey C-E. (2001), Hazardous Waste Management" 2nd edition. Mc Graw- Hill International Edition, New York.

Langlais, B., David, A-R. dan Brink, D-R. (1991), Ozone in Water Treatment Application Engineering, *Cooperative Research Report*, Florida. Lewis Publishing.

La Prade, J-C. (1992), Fate Pesticides in Soil dan Water, *Extension Environmental Education. Auburn University*, 3p. (<http://www.aces.edu/department/crd/publications/ANR-737.html>)

Laszlo, K., Jospovits, K. dan Tombacz, E. (2001), Analysis of Active Sites on Synthetic Carbon Surfaces by Various Methods, *Analytical Sciences*. Supplement 17, i1741-i1744.

Lau, T-K., Chu, W. dan Graham, N. (2007), Degradation of the endocrine disruptor carbofuran by UV, O₃ dan O₃/UV, *Water Sci. Technol.*, 55, (12), 275-80.

Ledakowicz, S., Maciejewska, R., Perkowski, J. dan Bin, A. (2001), Ozonation reactive blue 81 in the bubble column, *Water Science dan Technology*, 44, (5), 47-52.

Lee, J-B., Sohn, H-Y., Shin, K-S., Jo, M-S., Kim, J-E., Lee, S-W., Shin, J-W., Kum, E-J. dan Kwon, G-S. (2006), Isolation of a soil bacterium capable of biodegradation dan detoxification of endosulfan dan endosulfan sulfate, *J. Agric. Food Chem.*, 54, (23), 8824-8828.

Lin, J., Kawai, A. dan Nakajima, T. (2002), Effective catalysts for decomposition of aqueous ozone, *Applied Catalysis B: Environmental*, 39, 157-165.

- 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.
- , 2003, Laporan Pengembangan Pusat Nasional Persistent Organic Pollutants (POPs) di Indonesia, *ASDEP URUSAN SARPEDAL-KLH, Kementrian Lingkungan Hidup – KLH.*
- Madhubabu, S., Kumar, M., Philip, L. dan Venkobachar, C. (2007)**, Treatment of carbofuran-bearing synthetic wastewater using UASB process, *J. Environ. Sci. Health*, B 42, (2), 189-99.
- Mahalakshmi, M., Arabindoo, B., Palanichamy, M. dan Murugesan, V. (2007)**, Photocatalytic degradation of carbofuran using semiconductor oxides, *J. of Hazard. Material*, 143, (1-2), 240-245.
- Mahler, R-I., Hugh, W., Homan. dan Carpenter, G-F. (2002)**, Pestidan Their Movemen in Soil dan Water, *University of Idaho*. 13p (<http://www.UIdaho.edu/wqpubs/cis865.html>)
- 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.
- Martens, R. (1976)**, Degradation of (8, 9-C-14) endosulfan by soil microorganisms, *App. Environ. Microbiol*, 31, 853.
- Mascolo, G-A., Lopez, A., Detomaso, L. dan Guzzella. (2005)**, UV degradation of carbofuran insecticide in aqueous solution: identification dan toxicity evolution of by-products, *Water Supply*, 4, (5-6), 313-319.
- Munter, R., Preis, S., Kamenev, S. dan Sirde, E. (1993)**, Methodology of ozone induction into water dan wastewater treatment, *Ozone Science & Engineering*, 15, (2), 149-165.

- Mattock, G. dan Eilbeck, W-J. (1992)**, Chemical Proseses in Waste Water Treatment, Ellis Horwood, New York London Toronto Sydney Tokyo Singapura.
- McNab, W-W. dan Narasimhan T-N. (1994)**, Degradation of chlorinated hydrocarbons dan groundwater geochemistry; a field study. *Environmental Science dan Technology*, 28, 769-775.
- Oh, B-S., Song, S-J., Lee, E-T., Oh, H-J. dan Kang, J-W. (2004)**, Catalyzed ozonation process with GAC dan metal doped-GAC for Removing organic pollutants, *Water Science & Technology*, 49, (4), 45-49.
- , 2002. "Pestisida untuk Pertanian dan Kehutanan". *Departement Pertanian .Direktorat Jenderal Bina Sarana Pertanian* , Jakarta. .
- Plese Luis Pedro de Melo., Lourival, C.P., Luiz Ionar Foloni. dan Luiz Roberto Pimentel Trevizan. (2005)**, Kinetics of carbosulfan hydrolysis to carbofuran dan the subsequent degradation of this last compound in irrigated rice fields, *J. Chemosphere*, 60, 149-156.
- 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.
- Ramandan, K-M., Sharmila. dan Sethunathan, N. (1988)**, Mineralization of Carbofuran by a Soil Bacterium, *Appl. Environ. Microbiol.*, 54, (8), 2129-2133.
- Rein, M. (2001)**, Advanced oxidation processes-current status dan prospects, *Proc. Estonian Acad. Sci. Chem.*, 50, (2), 59-80.
- Rositano, J., Nicholson, B-C. dan Pieronne, P. (1998)**, Destruction of Cyanobacteri toxins by ozone, *Ozone Science dan Engineering*, 20, (3), 223-238.

- Sanchez Polo, M., Gunten, U-V. dan Rivera-Utrilla, J. (2005).** Efficiency of activated carbon to transform ozone into OH• radicals: Influence of operational parameters, *Water Res.*, 39, 3189-3198.
- Seiber, J-N., Catahan, M-P. dan Barril, C-R. (1978),** Loss of carbofuran from rice paddy water: Chemical dan phisjcal factors, *J. Environ. Sci. Health*, 13, (B), 131-148.
- Shetty, P-K., Mitra, J., Murthy, N-B-K., Namitha, K-K., Savitha, K-N. dan Raghu, K. (2000),** Biodegradation of cyclodiene insecticide endosulfan by *Mucor thermo-hyalospora* MTCC 1384, *Current Science*, 79, (9), 1381-1383.
- Siddaramappa, R. dan Seiber, J-N. (1979),** Persistence of carbofuran in flooded soil dan water, *Prog. Water Technol*, 11,103-111.
- Siddique, T., Okeke, B-C., Arshad, M. dan Franckenberger W-T-Jr. (2003),** Biodegradation kinetic of endosulfan by *Fusarium ventricosum* dan a *Pdanoraea* species, *J. Agric Food Chem.*, 51, (27), 8015-8019.
- Sittig, M. (1991),** Hdan book Of Toxic dan Hazardous Chemicals dan Carcinogens, Third edition, Volume 1 dan 2, Noyes Publication.
- Sloan, J-J. dan Engelke, M-C. (2004),** Irrigation of Sdan-Based Bentrgrass Greens with Ozonated Water, *Texas Agricultural Experiment Station, The Texas A & M University System Research dan Extension Center*, Dallas.
- Solomon. (1986),** Fundamentals of Organic Chemistry, Fifth Edition, Wiley & Sons Publication.
- Soto-Garindo, G. (2003),** A Peach stone Activated Carbon Chemically Modified to adsorb Aqueus Ammoia, *j. Chil. Chem. Soc.* 48, N3 ISSN 0717-9324.

- Standardisation Committee-Europe. (1992)**, Iodometric Method for the Determination of ozone in a Process gas 001/87(F), International ozone Association, *Ozone Sci. Eng.* 14, (4), 283-301.
- Stewart, D-K-R. dan Cairns, K-G. (1974)**, Endosulfan persistency in soil dan uptake by potato tubers. *J. Agric. Food. Chem.*, 22, 984-986.
- Sudarno Subiyapto. (1991)**, *Pestisida*, Kanisius, Yogyakarta.
- Sudhakar. Y. dan Dikshit, A-K. (1999)**, Adsorbent selection for endosulfan removal from water environment, *J. Environ. Sci. Health*, B 34, (1), 97-118.
- Sudibyaningsih Theresia. (1993)**, Pestisida Dalam Bahan Pangan anak Balita Keluarga Petani sayur di daerah lembang dan Pengalengan, Universitas Pajajaran, Bdanung.
- Sutherldan, T-D., Horne, I., Russell, R-J. dan Oakeshott, J-G. (2002)**, Gene cloning dan molecular characterization of a two-enzyme system catalyzing the oxidative detoxification of beta-endosulfan” *Appl. Environ. Microbiol.*, 68, (12), 6237-6245.
- Tarumingkeng, R-C. (1992)**, Insektisida: Sifat, Mekanisme Kerja dan Dampak penggunaannya, *Penerbit Ukrida*, Jakarta, 145-157.
- Tejomye, S., Bhalerao, Pravin, R. dan Puranik. (2007)**, Biodegradation of organochlorine pesticide, endosulfan, by a fungal soil isolate, *Aspergillus niger*, *International Biodeterioration & Biodegradation*, 59, (4), 315-321.
- Turner, B-C. dan Caro, J-H. (1973)**, Uptake dan distribution of carbofuran dan its metabolites in field-grown corn plant, *J. Environ. Qual.*, 2, (2), 245-246.
- Valdes, H., Sanchez-Polo, M. dan Zaror, C-A. (2003)**, Effect of ozonation on activated Carbon surface chemical properties dan on 2-

mercptobenzothiazole adsorption, *Latin American Applied Research*, 33, (3), 1-7.

- Verma, K., Agrawal, N., Farooq, M., Misra, R-B. dan Hans, R-K. (2006),** Endosulfan degradation by a Rhodococcus strain isolated from earthworm gut, *Ecotoxicology dan Environmental Safety*, 64, (3), 377-381.
- Walse, S-S., Scott, G-I dan Ferry, J-L. (2003),** Stereoselective degradation of aqueous endosulfan in modular estuarine mesocosms: formation of endosulfan gamma-hydroxycarboxylate, *J. Environ. Monit.*, 5, (3), 373-379.
- Wang, Q. dan Lemley, A-T. (2003),** Oxidative degradation dan detoxification of carbofuran by membrane anodic Fenton treatment, *J. of Hazard. Material*, B 98, 241.
- Wei, J., Furrer, G., Kaufmann, S. dan Schulin, R. (2001),** Influence of clay minerals on the hydrolysis of carbamate pesticides, *Environ. Sci. Techno*, 35, (11), 2226- 2232.
- Wolfe, N-L., Metwally M.-E.-S. dan Moftah, A-E. (1989),** Hydrolytic transformations of organic chemicals in the environment, *Reactions dan movement of organic chemicals in soils*, 45, 229-242.
- Wong, S-S. (1997),** Guide to Pesticide Tolerance on Crops in Taiwan Agricultural Chemicals dan Toxic Substances Reseach Institute, 150.
- Yazgan, M-S. dan Kinaci, C. (2004),** Beta-Endosulfan Removal From Water by Ozone Oxidation, *Water Science & Tecnology*, 48, (11), 511-517.
- Ying, H-J., Morita, T., Magara, Y. dan Aizawa, T. (2000),** Evaluation Of Reactivity Of Pesticides with Ozone in Water Using the Energies of Frontier Molecular Orbitals, *Waters Resour.*, 34, (8), 2215 - 2222.

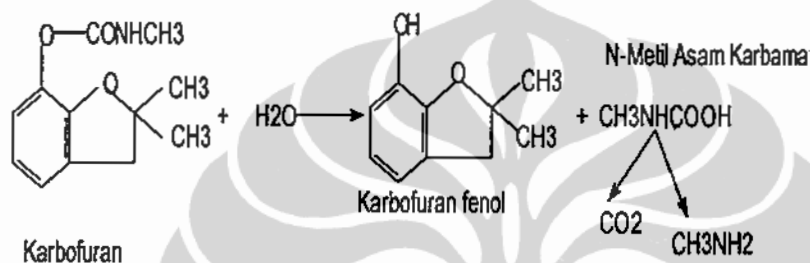


L.1. LAMPIRAN 1

Persamaan Laju Hidrolisis karbofuran-endosulfan

Pengaruh reaksi hidrolisis terhadap degradasi karbofuran dan endosulfan secara tunggal dan dalam campuran. Reaksi hidrolisis karbofuran dan endosulfan pada pH dan suhu tetap adalah sebagai berikut:

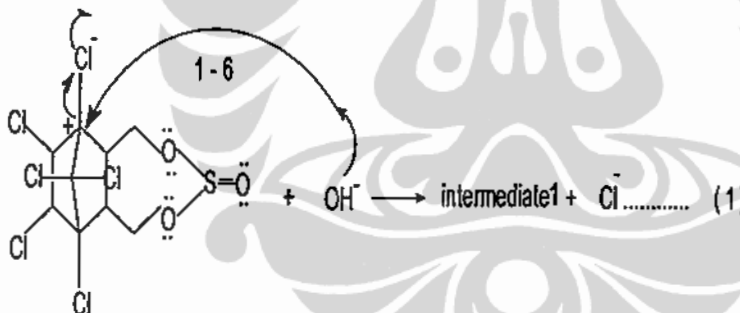
Reaksi hidrolisis karbofuran tunggal:



Karbofuran

(L.1-1)

Reaksi hidrolisis endosulfan :



(L.1-2)

Berdasarkan reaksi (L.1-1) dan (L.1-2) laju degradasi endosulfan dan karbofuran dapat dinyatakan sebagai berikut:

$$\left(-\frac{dC_K}{dt} \right)_{\text{Hidrolisis}} = f(C_K, C_{H_2O}) \quad (\text{L.1-3})$$

$$\left(-\frac{dC_E}{dt} \right)_{\text{Hidrolisis}} = f(C_E, C_{H_2O}) \quad (\text{L.1-4})$$

Persamaan laju hidrolisis karbofuran dan endosulfan, dapat dinyatakan sebagai berikut:

$$\left(-\frac{dC_K}{dt} \right)_{\text{Hidrolisis}} = k_h \cdot C_K^n \cdot C_{H_2O}^m \quad (\text{L.1-5})$$



$$\left(-\frac{dC_E}{dt}\right)_{\text{Hidrolisis}} = k_h \cdot C_E^{n1} \cdot C_{H2O}^{m1} \quad (\text{L.1-6})$$

Jumlah air dilingkungan sangat besar dan sangat melebihi konsentrasi insektisida, sehingga diasumsikan jumlah air selama reaksi tetap. Dengan demikian persamaan (L.1-5) dan (L.1-6) dapat ditulis sebagai berikut:

$$\left(-\frac{dC_K}{dt}\right)_{\text{Hidrolisis}} = k_{h,K} \cdot C_K^n \quad (\text{L.1-7})$$

$$\left(-\frac{dC_E}{dt}\right)_{\text{Hidrolisis}} = k_{h,E} \cdot C_E^{n1} \quad (\text{L.1-8})$$

dimana:

$$k_{h,K} = k_h \cdot C_{H2O}^{m1} \quad (\text{L.1-9})$$

$$k_{h,E} = k_h \cdot C_{H2O}^{m1} \quad (\text{L.1-10})$$

La Grega *et al.*, (2001) menyatakan bahwa laju degradasi pestisida pada pH dan suhu tertentu merupakan orde satu terhadap konsentrasi pestisida, dengan demikian laju degradasi endosulfan dan karbofuran dalam penelitian dapat dinyatakan sebagai berikut:

$$-r_{K,h} = \left(-\frac{dC_K}{dt}\right) = k_{h,K} C_K \quad (\text{L.1-11})$$

$$-r_{E,h} = \left(-\frac{dC_E}{dt}\right) = k_{h,E} C_E \quad (\text{L.1-12})$$

Setelah diintegrasikan persamaan (L.1-11) dan (L.1-12) dapat dinyatakan sebagai berikut:

$$-\ln \frac{C_K}{C_{K0}} = k_{h,K} \cdot t \quad (\text{L.1-13})$$

$$-\ln \frac{C_E}{C_{E0}} = k_{h,E} \cdot t \quad (\text{L.1-14})$$

C_{K0} dan C_{E0} adalah konsentrasi karbofuran atau endosulfan awal (mol/L). C_K dan C_E adalah konsentrasi karbofuran dan endosulfan pada waktu t . $k_{h,K}$ adalah tetapan laju reaksi hidrolisis keseluruhan diperoleh sebagai slope garis lurus kurva antara $\ln(-C_K/C_{K0})$ terhadap waktu (t). $k_{h,E}$ adalah tetapan laju reaksi hidrolisis keseluruhan diperoleh sebagai slope garis lurus kurva antara $\ln(-C_E/C_{E0})$ terhadap waktu (t).

L.2. LAMPIRAN

Persamaan Laju Degradasi karbofuran-endosulfan dengan ozonasi

Degradasi karbofuran atau endosulfan dalam air dengan proses ozonasi dengan karbon aktif, terjadi dengan adanya pengaruh reaksi hidrolisis, reaksi oksidasi oleh ozon dan $\cdot\text{OH}$ (reaksi homogen) dan reaksi heterogen pada permukaan katalis oleh ozon dan radikal bebas. Total laju degradasi karbofuran atau endosulfan dalam air melalui ozonasi dengan karbon aktif, adalah penjumlahan laju degradasi karbofuran melalui reaksi hidrolisis ($-r_{K,h}$) ditambah dengan laju degradasi melalui reaksi ozonasi secara homogen dan heterogen dan begitu juga yang terjadi pada endosulfan. Secara matematis dapat ditulis sebagai berikut:

$$-r_K = r_{K,\text{Ozonasi}} + r_{K,\text{Hidrolisi}} + r_{K,\text{adsorpsi}} \quad (\text{L.2-1})$$

$$-r_E = r_{E,\text{Ozona sin}} + r_{E,\text{Hidrolisis}} + r_{E,\text{Adsorpsi}} \quad (\text{L.2-2})$$

Laju degradasi karbofuran atau endosulfan melalui reaksi hidrolisis berlangsung sangat lambat ($r_{\text{hidrolisis}}$ dan $r_{\text{adsorpsi}} \sim \ll\ll$), sehingga laju degradasi ke dua insektisida ini lebih banyak disebabkan reaksi ozonasi dan persamaan (L.2-1) dan (L.2-2) dapat dinyatakan menjadi:

$$-r_K = r_{K,\text{Ozonasi}} \quad (\text{L.2-3})$$

$$-r_E = r_{E,\text{Ozonasi}} \quad (\text{L.2-4})$$

Degradasi karbofuran atau endosulfan tunggal pada pH 7 melalui ozonasi terjadi karena bereaksi dengan O_3 dan $\text{OH}\cdot$ (hasil dekomposisi ozon) pada pH tersebut [Chu W, 2002]. Karbon aktif dalam proses ozonasi dapat mempercepat dekomposisi ozon menjadi $\cdot\text{OH}$ terutama. Mekanisme reaksi ozonasi baik tanpa karbon aktif maupun dengan karbon aktif dapat dilihat pada skema (2.6) dan skema (2.7). Berdasarkan hal tersebut kinetika kimia degradasi karbofuran dan endosulfan dikembangkan melalui mekanisme reaksi secara global, dimana ozon sebagai reaktan pengoksidasi dalam reaksi seperti berikut:

L.2.1. Degradasi karbofuran dan endosulfan tunggal

Karbofuran:



Endosulfan:



Berdasarkan persamaan reaksi (L.2-5) dan (L.2-6) maka laju degradasi karbofuran dan endosulfan pada ozonasi dengan dan tanpa karbon aktif dinyatakan sebagai berikut:

$$-r_{K, \text{ tunggal}} = \left(-\frac{dC_K}{dt} \right)_{\text{ tunggal}} = f(C_K, C_{O_3}) \quad (\text{L.2-7})$$

$$-r_{E, \text{ tunggal}} = \left(-\frac{dC_E}{dt} \right)_{\text{ tunggal}} = f(C_E, C_{O_3}) \quad (\text{L.2-8})$$

Dengan persamaan laju degradasi karbofuran dan endosulfan sebagai berikut:

$$-r_{K, \text{ tunggal}} = -\frac{dC_K}{dt} = k_{K, \text{ tunggal}} \cdot C_K^a \cdot C_{O_3}^b \quad (\text{L.2-9})$$

$$-r_{E, \text{ tunggal}} = -\frac{dC_E}{dt} = k_{E, \text{ tunggal}} \cdot C_E^c \cdot C_{O_3}^d \quad (\text{L.2-10})$$

Konsentrasi ozon dibuat sangat berlebih dan ditambahkan secara terus menerus dibandingkan konsentrasi karbofuran atau endosulfan, dengan demikian konsentrasi O_3 diasumsikan tetap atau tidak berubah selama reaksi berlangsung. Sehingga persamaan (L.2-9) dan (L.2-10) dapat dinyatakan sebagai reaksi *pseudo orde* berikut:

$$-\frac{dC_K}{dt} = k'_{K, \text{ tunggal}} \cdot C_K^a \quad (\text{L.2-11})$$

$$-\frac{dC_E}{dt} = k'_{E, \text{ tunggal}} \cdot C_E^c \quad (\text{L.2-12})$$

dimana:

$$k'_{K, \text{ tunggal}} = k_{K, \text{ tunggal}} \cdot C_{O_3}^b \quad (\text{L.2-13})$$

$$k'_{E, \text{ tunggal}} = k_{E, \text{ tunggal}} \cdot C_{O_3}^d \quad (\text{L.2-14})$$

C_K , C_E , dan C_{O_3} masing-masing adalah konsentrasi karbofuran, endosulfan, dan ozon (mol/L), sedangkan $k'_{K, \text{ tunggal}}$ dan $k'_{E, \text{ tunggal}}$ masing-masing adalah tetapan laju

degradasi karbofuran dan endosulfan tunggal secara ozonasi dengan orde reaksi a dan d . Menggunakan metode diferensial persamaan (L.2-11 dan L.2-12) menjadi persamaan sebagai berikut:

$$\ln \left(-\frac{dC_K}{dt} \right) = \ln k_{K,tunggal} + a \cdot \ln C_K \quad (L.2-15)$$

$$\ln \left(-\frac{dC_E}{dt} \right) = \ln k_{E,tunggal} + c \cdot \ln C_E \quad (L.2-16)$$

Tetapan laju degradasi masing-masing insektisida dan orde reaksinya diperoleh sebagai intersep dan slope dari hasil mengkurvakan masing-masing $\ln(C_K)$ terhadap $\ln(-dC_K/dt)$ dan $\ln(C_E)$ terhadap $\ln(-dC_E/dt)$. Penyelesaian persamaan (L.2-11) dan (L.2-12) dapat juga diselesaikan dengan metode integral. Jika orde reaksi (a atau c) = 1, pada $t = 0$, $C_K = C_{K0}$ atau $C_E = C_{E0}$, maka persamaan tersebut menjadi :

$$\ln \left(\frac{C_{K0}}{C_K} \right) = k_{K,tunggal} \cdot t \quad (L.2-17)$$

$$\ln \left(\frac{C_{E0}}{C_E} \right) = k_{E,tunggal} \cdot t \quad (L.2-18)$$

Dengan cara memplotkan $\ln(C_{K0}/C_K)$ dan $\ln(C_{E0}/C_E)$ masing-masing terhadap t maka $k_{K(t),tunggal}$ dan $k_{E(t),tunggal}$ sebagai slope.

L.2.2. Degradasi karbofuran atau endosulfan dalam campuran

Reaksi degradasi karbofuran atau endosulfan dalam campuran melalui ozonasi dengan dan tanpa karbon aktif ditinjau secara global, dengan asumsi bahwa:

- 1) Reaksi terjadi secara paralel secara sendiri sendiri seperti reaksi karbofuran tunggal (L.2-1) dan endosulfan tunggal (L.2-2). Dengan demikian degradasi karbofuran dan endosulfan dalam campuran baik melalui ozonasi dengan dan tanpa karbon aktif, mengikuti persamaan (L.2-17) dan (L.2-18) dan yang membedakan hanya pada nilai tetapan laju saja (k).
- 2) Reaksi terjadi secara bersamaan dan berinteraksi antara keduanya sehingga reaksi dinyatakan sebagai berikut:



Laju degradasi karbofuran dan endosulfan dalam campuran melalui proses ozonasi pada pH dan suhu tetap dinyatakan sebagai berikut:

$$-r_{K,(2),camp.} = f(C_K, C_E, C_{O_3}) \quad (\text{L.2-20})$$

$$-r_{E,(2),camp.} = f(C_K, C_E, C_{O_3}) \quad (\text{L.2-21})$$

Sehingga persamaan laju dapat ditulis sebagai berikut:

$$-r_{K,(2),Camp.} = -\frac{dC_K}{dt} = k_{K,(2),camp.} \cdot C_K^i \cdot C_E^j \cdot C_{O_3}^k \quad (\text{L.2-21})$$

$$-r_{E,(2),Camp.} = -\frac{dC_E}{dt} = k_{E,(2),camp.} \cdot C_E^l \cdot C_K^m \cdot C_{O_3}^n \quad (\text{L.2-22})$$

Selama ozon berlebih, maka konsentrasi ozon diasumsikan tetap dan reaksi karbofuran dipengaruhi oleh adanya endosulfan dalam larutan, sehingga persamaan (L.2-21) dan (L.2-22) dinyatakan sebagai persamaan reaksi *orde pseudo* sebagai berikut:

$$-r_{K,(2),Camp.} = -\frac{dC_K}{dt} = \bar{k}_{K,(2),Camp.} \cdot C_K^i \cdot C_E^j \quad (\text{L.2-23})$$

$$-r_{E,(2),Camp.} = -\frac{dC_E}{dt} = \bar{k}_{E,(2),Camp.} \cdot C_E^l \cdot C_K^m \quad (\text{L.2-24})$$

dimana :

$$\bar{k}_{K,(2),Camp.} = k_{K,(2),camp.} C_{O_3}^k \quad (\text{L.2-25})$$

$$\bar{k}_{E,(2),Camp.} = k_{E,(2),camp.} C_{O_3}^n \quad (\text{L.2-26})$$

C_K , C_E , dan C_{O_3} masing-masing adalah konsentrasi karbofuran, endosulfan, dan ozon (mol/L), sedangkan $k''_{K,(2),camp.}$ dan $k''_{E,(2),camp.}$ masing-masing adalah tetapan laju degradasi karbofuran dan endosulfan dalam campuran secara ozonasi dengan dan tanpa karbon aktif, dengan orde reaksi k dan n . Menggunakan metode diferensial maka persamaan (L.2-23) dan (L.2-24) dapat ditulis menjadi persamaan sebagai berikut:

$$\ln \left(-\frac{dC_K}{dt} \right)_{(2).camp} = \ln k_{K(2).camp} + i \cdot \ln C_K + j \cdot \ln C_E \quad (\text{L.2-25})$$

$$\ln \left(-\frac{dC_E}{dt} \right)_{(2).camp} = \ln k_{E(2).camp} + l \cdot \ln C_K + m \cdot \ln C_E \quad (\text{L.2-26})$$

Jika orde i dan l sudah diketahui ~ 1 dari persamaan (L.2-17) dan (L.2-18), maka persamaan (L.2-25) dan (L.2-26) dapat ditulis sebagai berikut:

$$\ln \left(\frac{-\frac{dC_K}{dt}}{C_K} \right)_{\text{Campuran}} = \ln k_{K(2).camp} + j \cdot \ln C_E \quad (\text{L.2-27})$$

$$\ln \left(\frac{-\frac{dC_E}{dt}}{C_E} \right)_{\text{Campuran}} = \ln k_{E(2).camp} + m \cdot \ln C_K \quad (\text{L.2-28})$$

Tetapan laju degradasi masing-masing insektisida ($k_{K(2).camp}$ dan $k_{E(2).camp}$) dan orde reaksi (j dan m) dapat diperoleh sebagai intersep dan slope dari hasil

mengkurvakan masing-masing $\ln \left(\frac{-\frac{dC_K}{dt}}{C_K} \right)_{\text{Campuran}}$ terhadap $\ln C_E$ untuk karbofuran dan

$\ln \left(\frac{-\frac{dC_E}{dt}}{C_E} \right)_{\text{Campuran}}$ terhadap $\ln C_K$ untuk endosulfan. Evaluasi pengaruh campuran

dilihat dari konstanta laju degradasi dan orde reaksi.

L.3. LAMPIRAN

Pembuatan Larutan dan Preparasi Sampel

L.3.1. Pembuatan larutan

L.3.1.1. Endosulfan:

Penimbangan : $100 \text{ mg} \times 1/0,95 = 106 \text{ mg}$

Perhitungan konsentrasi

$$C_{Eo} = (106 \text{ mg}/1000) \text{g/mg} \times (1/404) \text{mol/g} \times (1/10 \text{ mL})(1000 \text{ mL/L})$$

$$C_{Eo} = 0,026238 \times \text{mol/L}$$

Pembuatan $\sim 5 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ dalam 300 mL

$$2,6238 \times 10^{-2} \text{ mol/L} \times a = 300 \text{ ml} \times 5,0 \cdot 10^{-5}$$

$$a = 0,5717 \text{ ml} \sim 0,6 \text{ ml}$$

L.3.1.2. Karbofuran 100 ppm

Penimbangan : $55 \text{ mg} \times 1/99 = 55,5 \text{ mg} \sim 56 \text{ mg}$

$$C_{Ko} = (56 \text{ mg}/1000) \text{g/mg} \times (1/221) \text{mol/g} \times (1/10 \text{ mL})(1000 \text{ mL/L})$$

$$C_{Ko} = 0,025339 \times \text{mol/L}$$

Pembuatan $\sim 5 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ dalam 300 mL

$$2,5339 \times 10^{-2} \text{ mol/L} \times a = 300 \text{ ml} \times 5,0 \cdot 10^{-5}$$

$$a = 0,5919 \text{ ml} \sim 0,6 \text{ ml}$$

Campuran: 1,2 ml/150 ml

Cara kerja:

Sampel yang telah ditimbang dalam botol sampel, dilarutkan dalam labu ukur 10

mL dengan dibantu dengan 2 ml aseton kemudian ditambahkan air bebas mineral sampai tanda garis 10 ml. Pada saat akan dipergunakan diukur konsentrasi dengan alat GC. Untuk memperlambat penguraian sampel ditempatkan dalam freezer.

L.3.1.3. Tio Sulfat ($\text{N}_2\text{S}_2\text{O}_3$)

Natrium tio Sulfat sukar diperoleh dalam keadaan murni, maka konsentrasinya (normalitas) ditentukan secara langsung dari penimbangan dan ditetapkan dengan bahan baku lainnya misalnya kalium di-kromat ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$).



Cara kerja:

- 6,2 gr Natrium tiosulfat larutkan dengan air suling yang telah dididihkan sebelumnya dalam labu ukur ukuran 250 ml.
- Tambahkan 0,1 gr Na_2CO_3 , kemudian biarkan selama 1 minggu sebelum titernya ditetapkan
- Ditimbang 500 mg $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ larutkan dengan air suling sampai 100 ml
- 75 ml larutan KI 20% dan 20 ml HCl 5N ditempatkan dalam Erlenmeyer, kemudian di pipet larutan $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ sebanyak 25 ml dan di campur dalam Erlenmeyer
- Kemudian titrasi dengan larutan tio yang telah di buat dan dibiarkan selama 1 minggu dan di gunakan sebagai indikator larutan kanji.

L.3.2. Preparasi sampel

Cara Kerja:

▪ Tahap pemisahan

- 5 ml sampel larutan dimasukkan ke dalam corong pisah 12,5 ml.
- Ditambahkan larutan 15% CH_2Cl_2 dalam n-heksan.
- Sampel tersebut dikocok selama 2 menit dan kemudian diendapkan.

- 4) Setelah beberapa saat akan terbentuk 2 lapisan (lapisan atas berupa aqueous dan lapisan bawah berupa larutan $\text{CH}_2\text{Cl}_2 + n\text{-heksan}$)
- 5) Untuk lapisan atas tersebut dilakukan prosedur kerja dari 2 – 5 (sebanyak 2 kali), sedangkan untuk lapisan bawahnya dikumpulkan.
- 6) Larutan CH_2Cl_2 yang terkumpul dimasukkan ke dalam labu bundar 50 ml.
- 7) Dicuci sebanyak 3 kali dengan menggunakan 10 ml n-heksan.
- 8) Dimasukkan ke dalam kolom Na_2SO_4 anhidrat
- 9) Dimasukkan ke dalam rotary evaporator sampai ± 1 ml
- 10) Dimasukkan ke dalam tabung uji dengan penambahan aseton hingga volumenya 10 ml.

▪ **Tahap Derivatisasi**

- 1) Dimasukkan sampel dari tahap pemisahan ke dalam labu bundar 300 ml, kemudian di evaporasi.
- 2) Ditambahkan 100 ml aquades, 2 ml FDNB 6% dalam Aceton dan 2 ml KOH 0,5N/air.
- 3) Dikocok dengan menggunakan shaker selama 30 menit dengan kecepatan tinggi.
- 4) Ditambahkan 10 ml Sodium borat dengan konsentrasi 5%/air
- 5) Dipanaskan dalam penangas air
- 6) Dimasukkan ke dalam corong pisah
- 7) Ditambahkan 10 ml n-heksan dan dikocok selama 2 menit
- 8) Diambil lapisan bawahnya (bagian heksannya) dan disuntikkan ke dalam alat GC sebanyak 2 μ l

Lampiran 4.

Spesifikasi Karbon aktif dan GC Shimatsu 2010 dan GC/MS QP-2010

L.4.1. Spesifikasi karbon aktif di **BALAI HUTAN BOGOR**

1. Aktifasi 750 °C
2. Waktu aktifasi 150 menit
3. HCl 1 %
4. Daya Serap Iod 1092,67
5. Daya Serap Biru Metilen 68,5
6. Absorban 0,482
7. Konsentrasi 2,575 mg/g
8. Kadar Air 23,22 gram
9. Rendemen zat Aktif 46,67 %
10. Kadar Air 11,21 %
11. Kadar Zat Terbang 15,73 %
12. Kadar Abu 1,79 %
13. Karbon Terikat 82,49 %
14. Daya Serap Benzen 16,11 %
15. Kloroform 25,99 %
16. Tetra clorocarbon 30,59 %

Method

<Analytical Line 1>

[Injection Port SPL1]

Injection Mode : Splitless
Temperature : 280.0 C
Sampling Time : 1.50 min
Carrier Gas : He
Flow Control Mode : Pressure
Pressure : 55.3 kPa
Total Flow : 28.2 mL/min
Column Flow : 1.20 mL/min
Linear Velocity : 24.9 cm/sec
Purge Flow : 3.0 mL/min
Split Ratio : 20.0
High Pressure Injection : OFF
Carrier Gas Saver : OFF

[Column Oven]

Initial Temperature : 110.0 C
Equilibration Time : 1.0 min

=Column Oven Temperature Program=

Total Program Time	Rate(C/min)	Temperature(C)	Hold Time(min)
		110.0	0.50
1	25.0	150.0	0.00
2	12.0	260.0	0.00
3	15.0	300.0	11.07

[Column Information]

Column Name : Rtx-1
Serial Number : 847886
Film Thickness : 0.50 um
Column Length : 30.0 m
Inner Diameter : 0.32 mm ID
Column Max Temp : 350 C
Installation Date : 2008/02/19

[Detector Channel 1 FID1]

Temperature : 300.0 C
Signal Acquire : Yes
Sampling Rate : 40 msec
Stop Time : 25.00 min
Delay Time : 0.00 min
Subtract Detector : None
Makeup Gas : He
Makeup Flow : 30.0 mL/min
H2 Flow : 40.0 mL/min
Air Flow : 400.0 mL/min

[General]

< Ready Check Heat Unit >
Column Oven : Yes
SPL1 : Yes
FID1 : Yes
< Ready Check Detector (FTD) >
< Ready Check Baseline Drift >
FID1 : No
< Ready Check Injection Flow >
SPL1 Carrier : No
SPL1 Purge : No
< Ready Check Add. Flow >
< Ready Check Detector APC Flow >
FID1 Makeup : Yes
FID1 H2 : Yes
FID1 Air : Yes
External Wait : No

Auto Flame On : Yes
Auto Flame Off : Yes
Reignite : Yes
Auto Zero After Ready : Yes

[Peak Integration Parameters - Channel 1]

Width : 3 sec Slope : 1000 uV/min
Drift : 0 uV/min T.DBL : 1000 min
Min.Area/Height : 1000 counts

[Quantitative Parameters - Channel 1]

=Quantitative Parameters=

Quantitative Method : Area Normalization
Calculated by : Area Calibration Level# : 1
Calibration Curve : Linear Through Origin : Not through
Weight Regression : None Unit : ppm

=Identification Parameters=

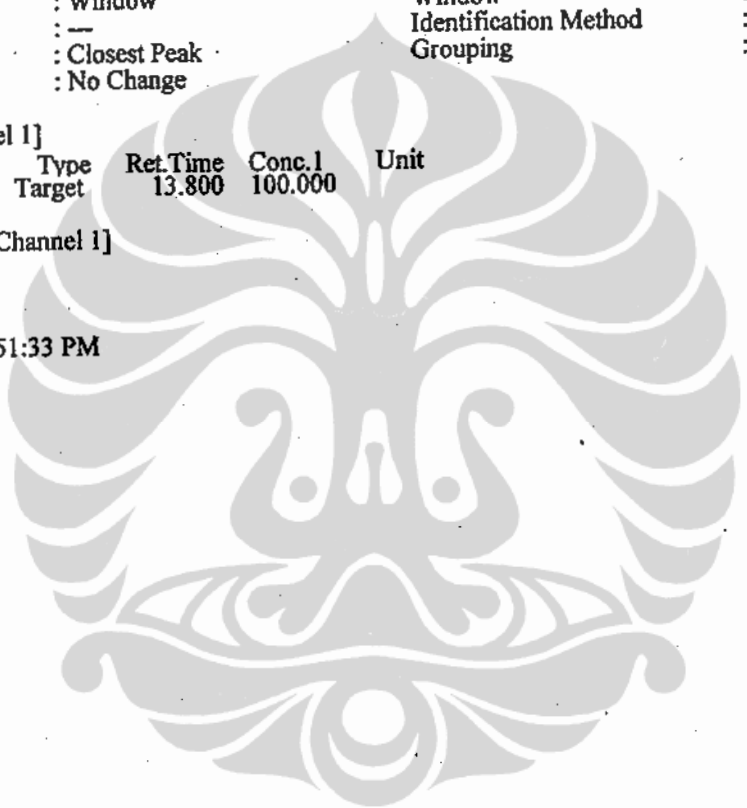
Window/Band : Window Window : 5 %
Default Band Time : — Identification Method : Absolute
Peak Select : Closest Peak Grouping : None
Correction RT : No Change

[Compound Table - Channel 1]

ID#	Name	Type	Ret.Time	Conc.1	Unit
1	endosulfan	Target	13.800	100.000	

[Calibration Information - Channel 1]

Data Files
Level : 1
Endo std .gcd
Create Date : 2/21/2008 4:51:33 PM



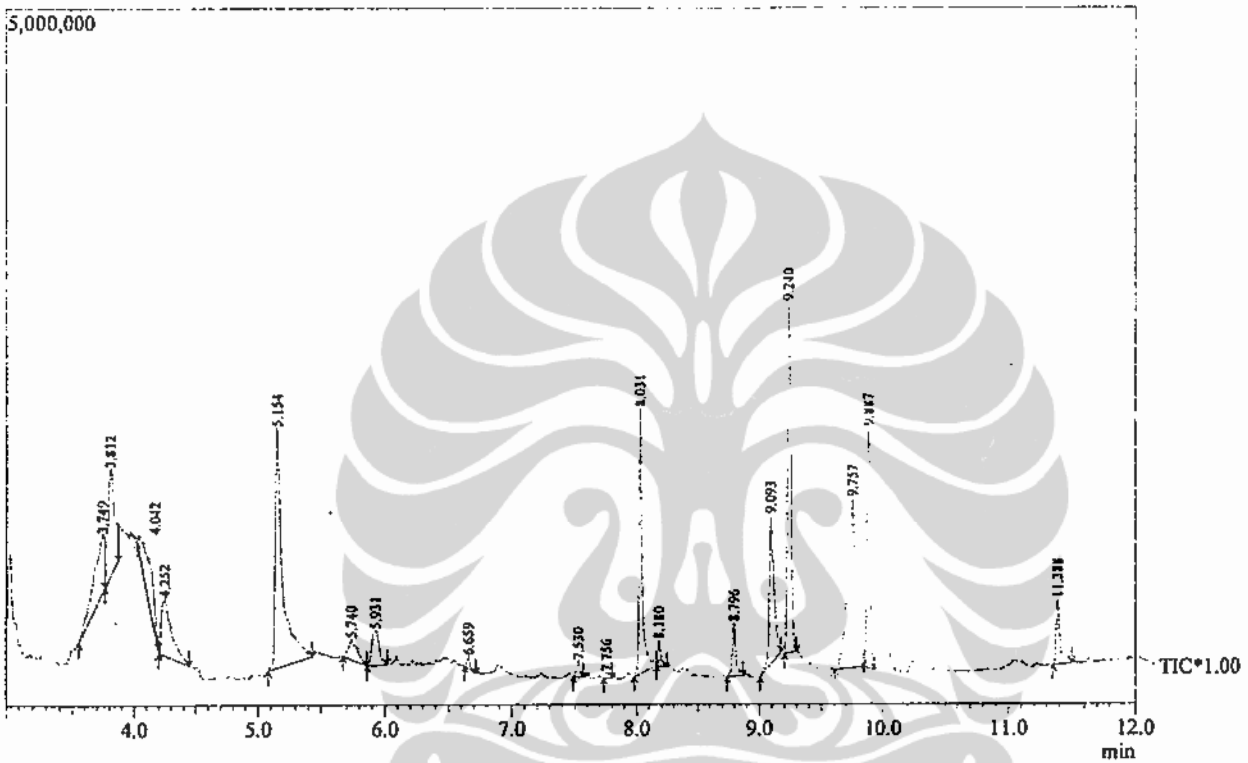
Qualitative Analysis Report

Analyzed by : Admin
 Analyzed : 9/8/2005 3:05:57 PM
 Sample Type : Standard
 Level # : 1
 Sample Name : Pestisida
 Sample ID : 10ppm
 IS Amount : [1]=1.000
 Sample Amount : 1.000

Dilution Factor : 1.000
 Vial # : 3
 Injection Volume : 5.000
 Modified by : Admin
 Modified : 9/8/2005 3:22:58 PM

Data File : C:\GCMSsolution\Data\Project1\carbo+endo+air4.qgd
 Method File : C:\GCMSsolution\Data\Project1\Pesticides2_Scan.qgm
 Tuning File : C:\GCMSsolution\System\Tune1\standar1.qgt

Chromatogram



==== Analytical Line 1 =====

[GC-2010]
 Column Oven Temp. : 80.0 °C
 Injection Temp. : 280.00 °C
 Injection Mode : Splitless
 Sampling Time : 1.50 min
 Flow Control Mode : Linear Velocity
 Pressure : 102.1 kPa
 Total Flow : 19.4 mL/min
 Column Flow : 1.49 mL/min
 Linear Velocity : 45.0 cm/sec
 Purge Flow : 3.0 mL/min
 Split Ratio : 10.0
 High Pressure Injection : ON
 High Press. Inj. Pressure : 250.0 kPa
 High Press. Inj. Time : 2.00 min
 Carrier Gas Saver : OFF
 Oven Temp. Program

Rate	Temperature(°C)	Hold Time(min)
-	80.0	0.00
40.0	150.0	1.00
20.0	230.0	0.00
10.0	300.0	3.00

Equilibrium Time : 1.0 min

==== Analytical Line 1 =====

[GCMS-QP2010]
 IonSourceTemp : 200.00 °C
 Interface Temp. : 280.00 °C
 Solvent Cut Time : 2.00 min
 Detector Gain Mode : Absolute
 Detector Gain : 1.00 kV
 Threshold : 0
 [MS Table]
 Group : 1
 Start Time : 3.00min
 End Time : 17.00min
 ACQ Mode : Scan
 Interval : 0.40sec
 Scan Speed : 1250
 Start m/z : 45.00
 End m/z : 500.00

Sample Inlet Unit : GC

Qualitative Analysis Report

Analyzed by : Admin	Dilution Factor : 1.000
Analyzed : 9/8/2005 3:05:57 PM	Vial # : 3
Sample Type : Standard	Injection Volume : 5.000
Level # : 1	Modified by : Admin
Sample Name : Pestisida	Modified : 9/8/2005 3:22:58 PM
Sample ID : 10ppm	
IS Amount : [1]=1.000	
Sample Amount : 1.000	

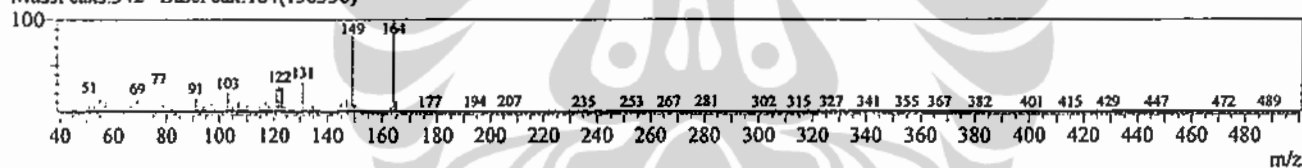
Data File : C:\GCMSsolution\Data\Project1\carbo+endo+air4.qgd
 Method File : C:\GCMSsolution\Data\Project1\Pestidides2 Scan.qgm
 Tuning File : C:\GCMSsolution\System\Tune1\standar1.qgt

Analisa Data

Peak#	R.Time	LTime	FTime	Area	Area%	Height	Height%	Peak Report TIC Name
1	3.749	3.553	3.767	2741070	6.91	422624	3.09	3-Octen-5-yne, 2,2,7,7-tetramethyl- S
2	3.812	3.767	3.873	3069045	7.73	784792	5.74	2-Chloroisopropylbenzene
3	4.042	4.027	4.193	1901580	4.79	117434	0.86	Carbofuran phenol S
4	4.252	4.200	4.447	2317902	5.84	418108	3.06	Carbofuran phenol S
5	5.154	5.080	5.433	7083682	17.85	1737041	12.70	D-Allose ✓
6	5.740	5.673	5.860	701846	1.77	147809	1.08	d-Mannose
7	5.931	5.860	6.020	996778	2.51	252043	1.84	Diethyl Phthalate
8	6.659	6.627	6.713	149795	0.38	93574	0.68	Carbofuran ✓
9	7.530	7.487	7.567	251995	0.63	119593	0.87	4,7-Methanoisobenzofuran,
10	7.756	7.733	7.800	94428	0.24	44010	0.32	Eicosanoic acid
11	8.031	7.980	8.160	3305406	8.33	1918435	14.03	l-(+)-Ascorbic acid 2,6-dihexadecanoate
12	8.180	8.160	8.247	292135	0.74	188018	1.38	4-Hydroxy-3,5-di-tert-butylphenylpropionic acid
13	8.796	8.740	8.867	687686	1.73	385599	2.82	1-Octadecanol
14	9.093	9.007	9.173	2690743	6.78	1079239	7.89	Oleic Acid
15	9.240	9.200	9.300	4882277	12.30	2525595	18.47	Endosulfan ✓
16	9.757	9.613	9.840	4305670	10.85	1225422	8.96	1,4,5,6,7,7-Hexachlorobicyclo[2.2.1]-5-heptene-2,3-dimethanol S
17	9.887	9.840	9.933	3244392	8.17	1742966	12.75	Endosulfan II
18	11.388	11.347	11.500	973368	2.45	471139	3.45	1-Nonadecanol
				39689798	100.00	13673441	100.00	

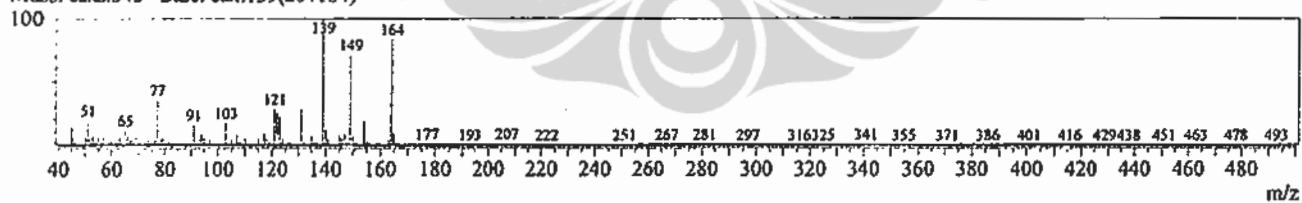
Spectrum

Peak#:1 R.Time:3.7(Scan#:113)
 MassPeaks:342 BasePeak:164(158336)



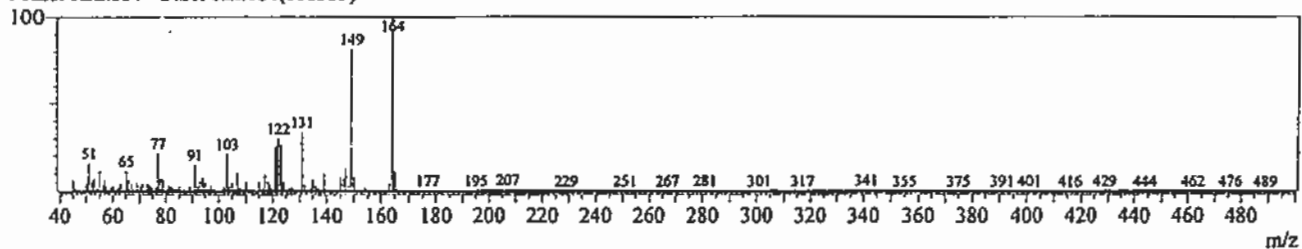
Spectrum

Peak#:2 R.Time:3.8(Scan#:123)
 MassPeaks:343 BasePeak:139(204184)



Spectrum

Peak#:3 R.Time:4.0(Scan#:157)
 MassPeaks:337 BasePeak:164(166559)



Qualitative Analysis Report

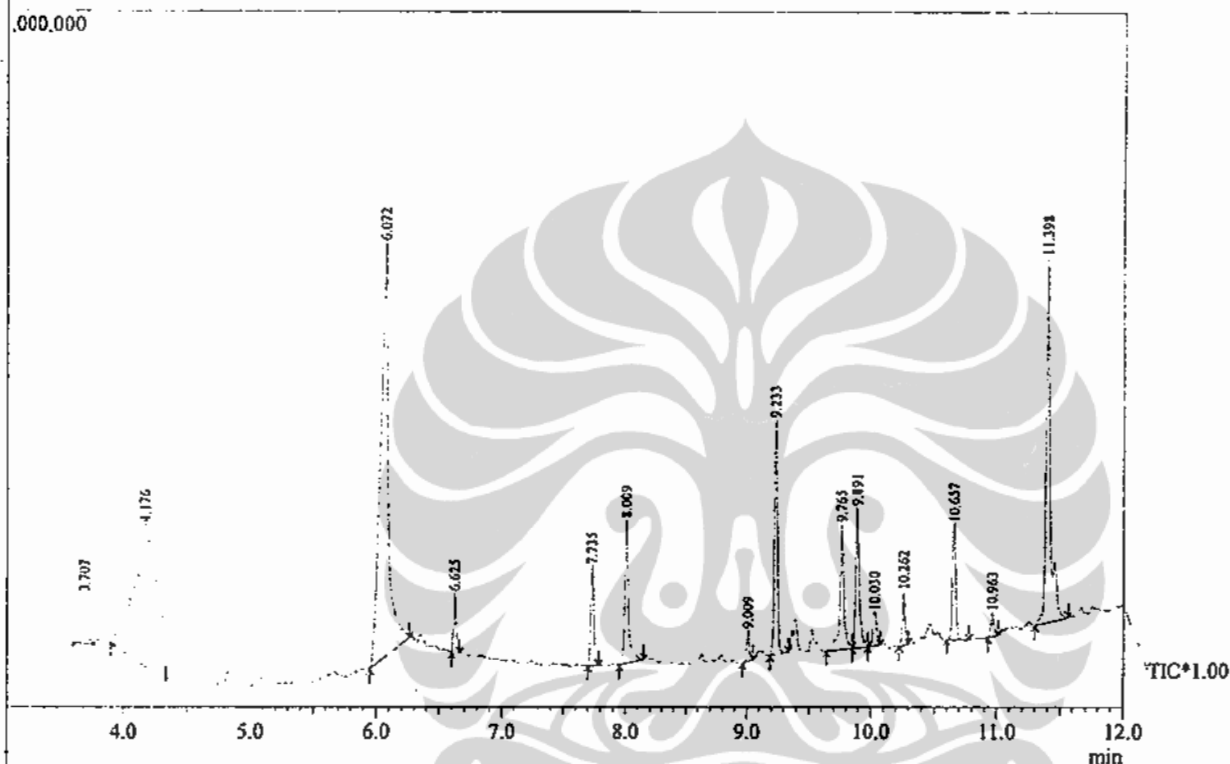
```

Analyzed by      : Admin
Analyzed        : 9/3/2007 1:12:34 PM
Sample Type     : Unknown
Level #         : 1
Sample Name     : Carbofuran+endosulfan
Sample ID       : CE01
Sample Amount   : [1]=1.000
Sample Amount   : 1.000
Dilution Factor : 1.000
Vial #          : 3
Injection Volume : 4.000
[Comment]       :
Ozonasi non katalitik 15'
Modified by     : Admin
Modified        : 9/3/2007 3:04:50 PM
    
```

```

Data File       : C:\GCMSsolution\Data\Project1\carboendo.qgd
Method File     : C:\GCMSsolution\Data\Project1\Pesticides Scan02.qgm
Running File    : C:\GCMSsolution\System\Tune1\standar1.qgt
    
```

Chromatogram



==== Analytical Line 1 =====

==== Analytical Line 1 =====

```

[GC-2010]
Column Oven Temp. :80.0 °C
Injection Temp.   :280.00 °C
Injection Mode    :Splitless
Sampling Time     :1.50 min
Flow Control Mode :Linear Velocity
Pressure         :102.1 kPa
Total Flow       :34.3 mL/min
Column Flow      :1.49 mL/min
Linear Velocity  :45.0 cm/sec
Purge Flow       :3.0 mL/min
Split Ratio      :20.0
High Pressure Injection :ON
High Press. Inj. Pressure :250.0 kPa
High Press. Inj. Time :2.00 min
Carrier Gas Saver :OFF
Oven Temp. Program
Rate             Temperature(°C)   Hold Time(min)
-               80.0             0.00
40.0            150.0             1.00
20.0            230.0             0.00
10.0            300.0             3.00
    
```

```

[GCMS-QP2010]
IonSourceTemp    :200.00 °C
Interface Temp.  :280.00 °C
Solvent Cut Time :2.00 min
Detector Gain Mode :Relative
Detector Gain    :0.00 kV
Threshold        :0
[MS Table]
Group            : 1
Start Time       :2.00min
End Time         :16.75min
ACQ Mode         :Scan
Interval         :0.75sec
Scan Speed       : 625
Start m/z        :45.00
End m/z          :500.00
    
```

Sample Inlet Unit :GC

Equilibrium Time :1.0 min

Qualitative Analysis Report

Analyzed by	: Admin	Dilution Factor	: 1.000
Analyzed	: 9/3/2007 1:12:34 PM	Vial #	: 3
Sample Type	: Unknown	Injection Volume	: 4.000
Level #	: 1	[Comment]	
Sample Name	: Carbofuran+endosulfan	Ozonasi non katalitik 15'	
Sample ID	: CE01	Modified by	: Admin
IS Amount	: [1]=1.000	Modified	: 9/3/2007 3:04:50 PM
Sample Amount	: 1.000		

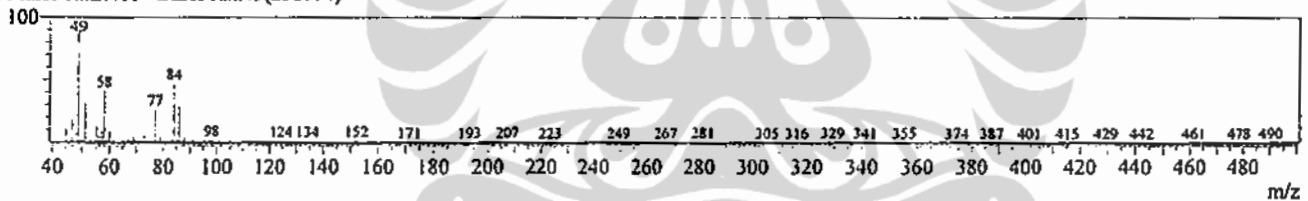
Data File : C:\GCMSsolution\Data\Project1\carboendo.qgd
 Method File : C:\GCMSsolution\Data\Project1\Pesticides Scan02.qgm
 Tuning File : C:\GCMSsolution\System\Tune1\standar1.qgt

Analisa Data

Peak#	R.Time	I.Time	F.Time	Area	Area%	Height	Height%	A/H	Name
1	2.607	2.563	2.688	2118761	4.90	894168	6.78	2.36	Dichloromethane
2	2.784	2.688	3.013	3120161	7.21	383763	2.91	8.13	Glycerin
3	3.707	3.625	3.775	1041131	2.41	297209	2.25	3.50	Methyl 4-methylphenylsulfoxide
4	4.176	3.900	4.338	10129827	23.41	836118	6.34	12.11	Carbofuran phenol
5	6.072	5.950	6.263	10419175	24.08	2397714	18.19	4.34	Azelaic Acid
6	6.625	6.600	6.663	484283	1.12	355276	2.69	1.36	Carbofuran
7	7.735	7.700	7.788	953472	2.20	586104	4.45	1.62	Azelaoyl chloride
8	8.009	7.950	8.150	1817397	4.20	841710	6.38	2.15	n-Hexadecanoic acid
9	9.009	8.963	9.050	305768	0.71	185360	1.41	1.64	3-Hydroxy-2-(2-methoxy-phenyl)-chromen-4-one
10	9.233	9.188	9.338	2375374	5.49	1370597	10.40	1.73	Endosulfan I
11	9.765	9.638	9.850	1731796	4.00	740048	5.61	2.34	1,4,5,6,7,7-Hexachlorobicyclo[2.2.1]-5-heptene-2,3-dimethanol
12	9.891	9.850	9.975	1615830	3.73	824830	6.26	1.95	Endosulfan II
13	10.030	9.975	10.075	425574	0.98	199936	1.52	2.12	C17H18O2
14	10.262	10.225	10.300	446992	1.03	320606	2.43	1.39	C18H20O2
15	10.657	10.600	10.775	1241502	2.87	683529	5.18	1.81	1-[4-[2-(4-Methoxymethylphenyl)vinyl]phenyl]ethanone
16	10.963	10.925	11.013	236428	0.55	144572	1.10	1.63	C17H16N2S
17	11.398	11.300	11.563	4808544	11.11	2123247	16.10	2.26	Hexadecanoic acid, 2,3-dihydroxypropyl ester,
				43272015	100.00	13184787	100.00		

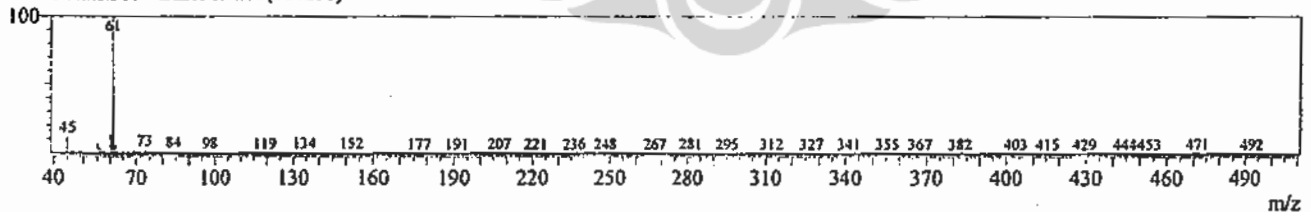
Spectrum

Peak#:1 R.Time:2.6(Scan#:50)
 MassPeaks:400 BasePeak:49(258774)



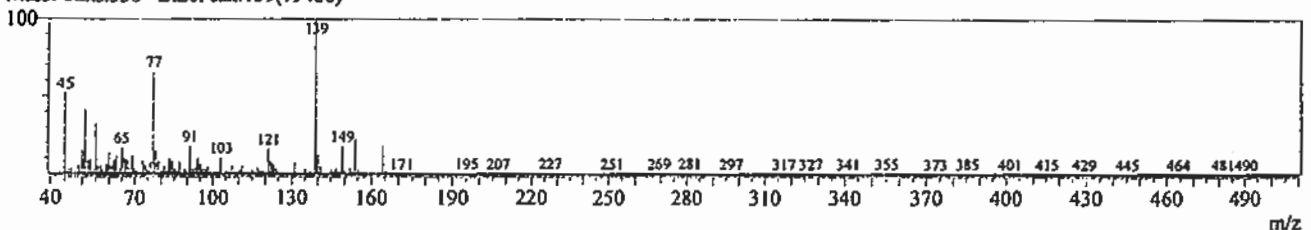
Spectrum

Peak#:2 R.Time:2.8(Scan#:64)
 MassPeaks:385 BasePeak:61(364250)



Spectrum

Peak#:3 R.Time:3.7(Scan#:138)
 MassPeaks:358 BasePeak:139(79486)



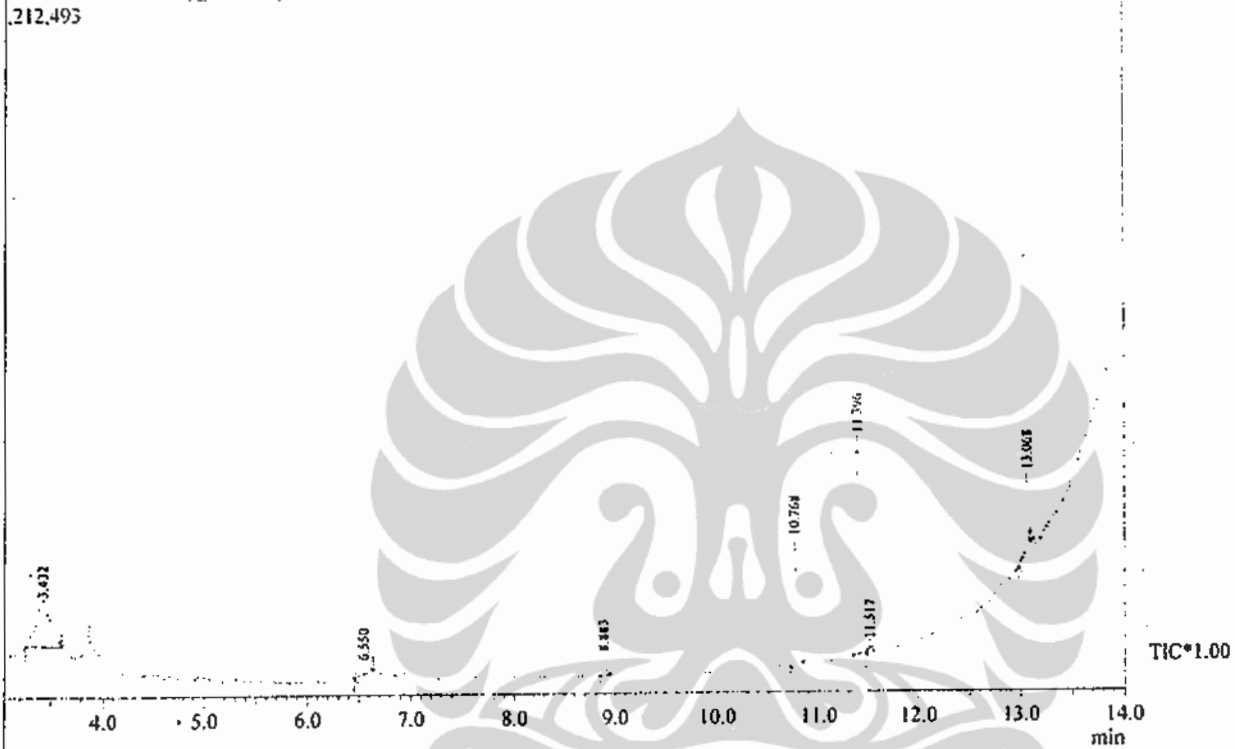
Qualitative Analysis Report

Analyzed by : Admin
 Analyzed : 9/6/2007 3:50:00 PM
 Sample Type : Unknown
 Level # : 1
 Sample Name : Carbofuran+endosulfan
 Sample ID : CE02
 Sample Amount : [1]=1.000
 Sample Amount : 1.000

Dilution Factor : 1.000
 Vial # : 6
 Injection Volume : 5.000
 [Comment]
 Ozonasi katalitik5'
 Modified by : Admin
 Modified : 9/6/2007 4:08:00 PM

Data File : C:\GCMSsolution\Data\Project1\carboendo06.qgd
 Method File : C:\GCMSsolution\Data\Project1\Pesticides Scan.qgm
 Tuning File : C:\GCMSsolution\System\Tune1\standar1.qgt

Chromatogram



==== Analytical Line 1 =====

[GC-2010]

Column Oven Temp. :110.0 °C
 Injection Temp. :250.00 °C
 Injection Mode :Splitless
 Sampling Time :1.50 min
 Flow Control Mode :Linear Velocity
 Pressure :94.5 kPa
 Total Flow :25.9 mL/min
 Column Flow :1.21 mL/min
 Linear Velocity :41.1 cm/sec
 Purge Flow :0.5 mL/min
 Split Ratio :20.0
 High Pressure Injection :ON
 High Press. Inj. Pressure :250.0 kPa
 High Press. Inj. Time :2.00 min
 Carrier Gas Saver :OFF
 Oven Temp. Program

Rate	Temperature(°C)	Hold Time(min)
-	110.0	0.50
25.0	150.0	0.00
12.0	260.0	0.00
15.0	300.0	5.00

==== Analytical Line 1 =====

[GCMS-QP2010]

IonSourceTemp :250.00 °C
 Interface Temp. :300.00 °C
 Solvent Cut Time :2.00 min
 Detector Gain Mode :Relative
 Detector Gain :0.00 kV
 Threshold :0

[MS Table]

Group : 1
 Start Time :2.00min
 End Time :18.00min
 ACQ Mode :Scan
 Interval :0.50sec
 Scan Speed :1000
 Start m/z :45.00
 End m/z :500.00

Sample Inlet Unit :GC

Equilibrium Time :1.0 min

Qualitative Analysis Report

Analyzed by : Admin	Dilution Factor : 1.000	
Analyzed : 9/6/2007 3:50:00 PM	Vial # : 6	
Sample Type : Unknown	Injection Volume : 5.000	
Level # : 1	[Comment]	
Sample Name : Carbofuran+endosulfan	Ozonasi katalitik5'	
Sample ID : CE02	Modified by : Admin	
Sample Amount : [1]=1.000	Modified : 9/6/2007 4:08:00 PM	
Sample Amount : 1.000		

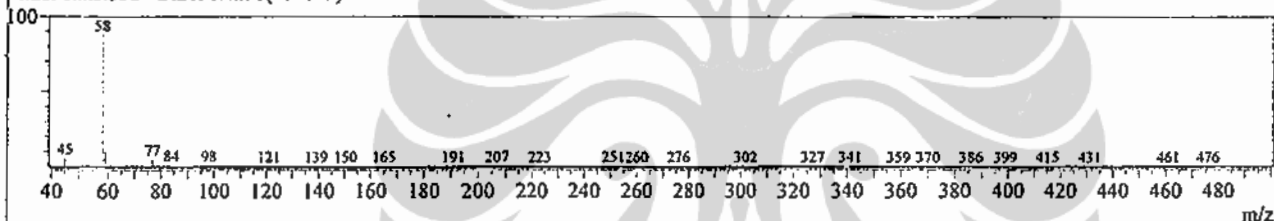
Data File : C:\GCMSsolution\Data\Project1\carboendo06.qgd
 Method File : C:\GCMSsolution\Data\Project1\Pesticides Scan.qgm
 Tuning File : C:\GCMSsolution\System\Tune1\standar1.qgt

Analisa Data

Peak#	R.Time	I.Time	F.Time	Area	Area%	Height	Height%	A/H	Name
1	2.648	2.600	2.692	280371	6.08	150193	8.30	1.86	Acetone
2	3.432	3.258	3.617	1513193	32.84	153123	8.46	9.88	Carbofuran phenol
3	6.550	6.458	6.642	261224	5.67	41054	2.27	6.36	Azelaic Acid
4	8.883	8.850	8.950	183761	3.99	72523	4.01	2.53	Azelaoyl chloride
5	10.768	10.725	10.850	674519	14.64	409422	22.62	1.64	Endosulfan I
6	11.396	11.350	11.483	1254501	27.23	696232	38.47	1.80	1,4,5,6,7,7-Hexachloro-5-norbornene-2,3-dimethanol
7	11.517	11.483	11.550	71979	1.56	40351	2.23	1.78	Endosulfan II
8	13.068	12.983	13.100	368118	7.99	247059	13.65	1.49	Hexadecanoic acid, 2,3-dihydroxypropyl ester
				4607666	100.00	1809957	100.00		

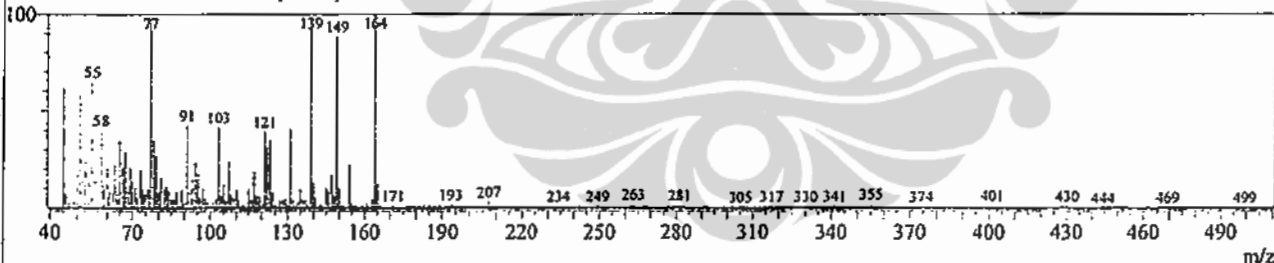
Spectrum

Peak#:1 R.Time:2.6(Scan#:79)
MassPeaks:352 BasePeak:58(201609)



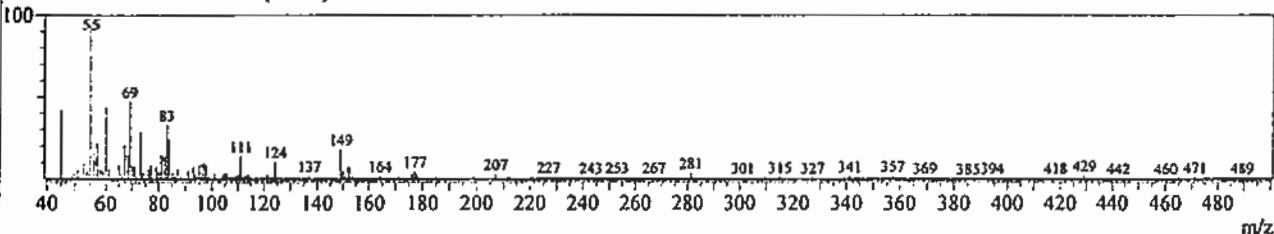
Spectrum

Peak#:2 R.Time:3.4(Scan#:173)
MassPeaks:356 BasePeak:164(16678)



Spectrum

Peak#:3 R.Time:6.6(Scan#:547)
MassPeaks:336 BasePeak:55(13564)

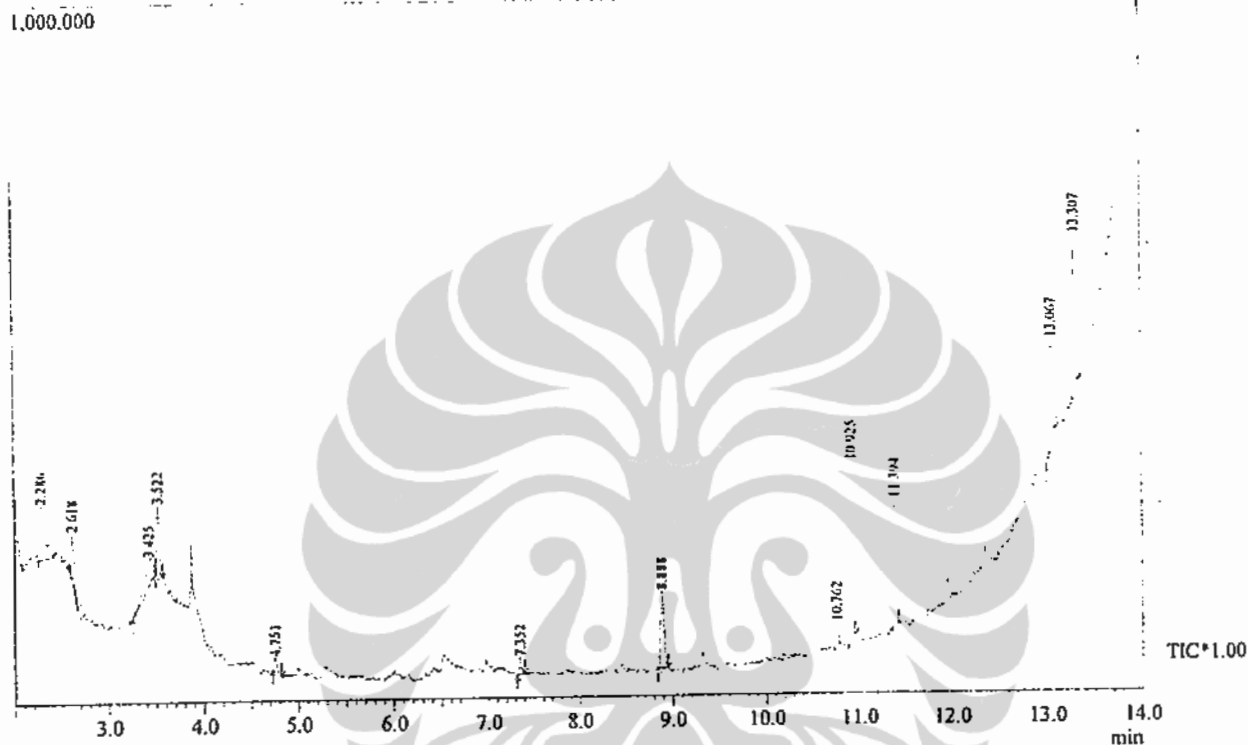


Qualitative Analysis Report

Analyzed by : Admin Analyzed : 9/6/2007 4:14:08 PM Sample Type : Unknown Level # : 1 Sample Name : Carbofuran+endosulfan Sample ID : CE02 IS Amount : [1]=1.000 Sample Amount : 1.000	Dilution Factor : 1.000 Vial # : 5 Injection Volume : 5.000 [Comment] Ozonasi katalitik15' Modified by : Admin Modified : 9/6/2007 4:32:09 PM
--	---

Data File	: C:\GCMSsolution\Data\Project1\carboendo07.qgd
Method File	: C:\GCMSsolution\Data\Project1\Pesticides Scan.qgm
Tuning File	: C:\GCMSsolution\System\Tune1\standar1.qgt

Chromatogram



==== Analytical Line 1 =====

[GC-2010]
 Column Oven Temp. :110.0 °C
 Injection Temp. :250.00 °C
 Injection Mode :Splitless
 Sampling Time :1.50 min
 Flow Control Mode :Linear Velocity
 Pressure :94.5 kPa
 Total Flow :25.9 mL/min
 Column Flow :1.21 mL/min
 Linear Velocity :41.1 cm/sec
 Purge Flow :0.5 mL/min
 Split Ratio :20.0
 High Pressure Injection :ON
 High Press. Inj. Pressure :250.0 kPa
 High Press. Inj. Time :2.00 min
 Carrier Gas Saver :OFF
 Oven Temp. Program

Rate	Temperature(°C)	Hold Time(min)
-	110.0	0.50
25.0	150.0	0.00
12.0	260.0	0.00
15.0	300.0	5.00

Equilibrium Time :1.0 min

==== Analytical Line 1 =====

[GCMS-QP2010]
 IonSourceTemp :250.00 °C
 Interface Temp. :300.00 °C
 Solvent Cut Time :2.00 min
 Detector Gain Mode :Relative
 Detector Gain :0.00 kV
 Threshold :0

[MS Table]
 Group : 1
 Start Time :2.00min
 End Time :18.00min
 ACQ Mode :Scan
 Interval :0.50sec
 Scan Speed :1000
 Start m/z :45.00
 End m/z :500.00

Sample Inlet Unit :GC

Qualitative Analysis Report

Analyzed by	: Admin	Dilution Factor	: 1.000
Analyzed	: 9/6/2007 4:14:08 PM	Vial #	: 5
Sample Type	: Unknown	Injection Volume	: 5.000
Level #	: 1	[Comment]	
Sample Name	: Carbofuran+endosulfan	Ozonasi katalitik15'	
Sample ID	: CE02	Modified by	: Admin
IS Amount	: [1]=1.000	Modified	: 9/6/2007 4:32:09 PM
Sample Amount	: 1.000		

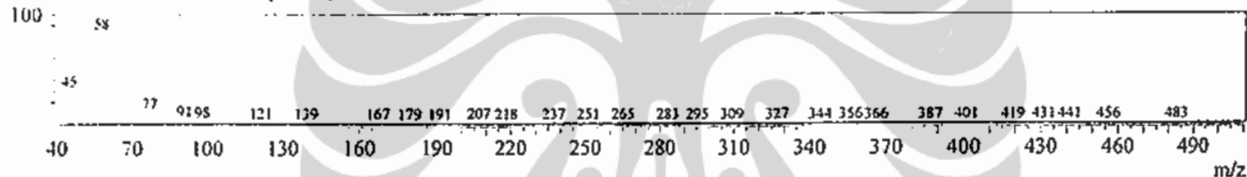
Data File : C:\GCMSsolution\Data\Project1\carboendo07.qgd
 Method File : C:\GCMSsolution\Data\Project1\Pesticides Scan.qgm
 Tuning File : C:\GCMSsolution\System\Tune1\standar1.qgt

Analisa Data

Peak#	R. Time	I. Time	F. Time	Area		Height		A/H	Mark	Name
				Area	Area%	Height	Height%			
1	2.286	2.250	2.417	291431	11.57	77466	5.98	3.76		Glycerin
2	2.618	2.592	2.667	123844	4.91	67776	5.23	1.82		1,1-Dimethylamino-1-butene
3	3.425	3.258	3.492	261896	10.39	39770	3.07	6.58		7-Benzofuranol, 2,3-dihydro-2,2-dimer
4	3.522	3.492	3.567	166528	6.61	100837	7.78	1.65		ethyl 4-methylphenylsulfoxide
5	4.751	4.725	4.817	42649	1.69	21475	1.66	1.98		4-Hydroxy-2-methoxybenaldehyde
6	7.352	7.317	7.400	44353	1.76	25166	1.94	1.76		Carbofuran
7	8.888	8.842	8.950	283682	11.26	111945	8.64	2.53		Azelaoyl chloride
8	10.762	10.733	10.792	53962	2.14	35846	2.77	1.50		Endosulfan
9	10.925	10.883	10.958	411318	16.32	257332	19.86	1.59		Citric acid, tributyl ester
10	11.394	11.358	11.433	309819	12.30	184389	14.23	1.68		Bicyclo[2.2.1]hept-5-ene-2,3-dimethar
11	13.067	13.008	13.100	234510	9.31	148908	11.49	1.57		Palmitic acid .beta.-monoglyceride
12	13.307	13.275	13.342	295728	11.74	224511	17.33	1.31		Isooctyl phthalate
				2519720	100.00	1295421	100.00			

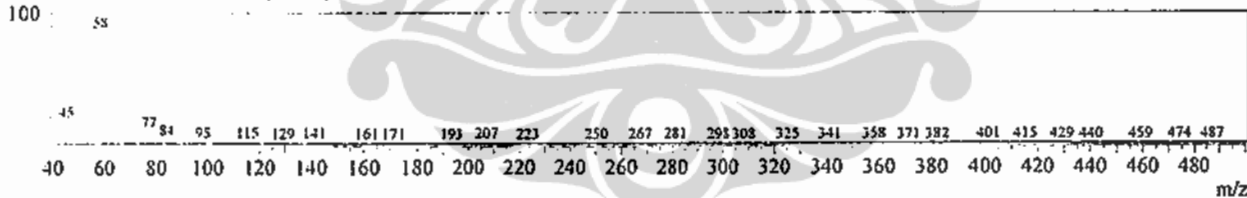
Spectrum

Peak#:1 R. Time:2.3(Scan#:35)
 MassPeaks:338 BasePeak:58(61680)



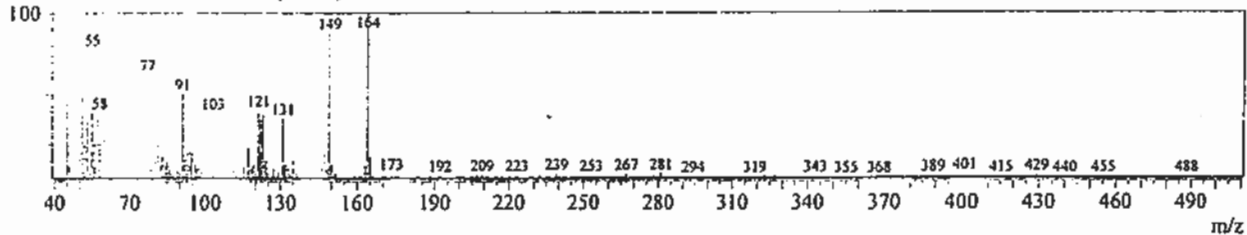
Spectrum

Peak#:2 R. Time:2.6(Scan#:75)
 MassPeaks:371 BasePeak:58(80730)



Spectrum

Peak#:3 R. Time:3.4(Scan#:172)
 MassPeaks:340 BasePeak:164(11871)



L.5. LAMPIRAN

Data Hasil Analisa Sampel

L.5.1. Data Konsentrasi Ozon

L.5.1.1. Dari Ozonator RS 09805-0,25 pada suhu kamar

Catatan : Larutan KI 20% 100 ml dan larutan Tiosulfat 0,097 M

Tabel 5.1. Data Konsentrasi Ozon yang dihasilkan Ozonator

perco	T (mnt)	ml Thio	[O ₃] (Molar)	gr/L
1	10	1.5	1.46E-02	0.6984
2	10	1.8	1.75E-02	0.8376
3	10	1.5	1.46E-02	0.6984
4	10	1.9	1.84E-02	0.8846
rata-rata			1.70E-02	0.8160

L.5.1.2. DALAM AIR DEMIN PADA pH 5, 7, dan 9.

Catatan :

- Ozon dilarutkan dalam 300 ml Air Demineral, sampel diambil 20 ml tambahkan asam klorida sampai pH 2,0 dan amilum dan titrasi dengan larutan tiosulfat.
- Larutan KI 20% dan larutan Tiosulfat 0,097 M

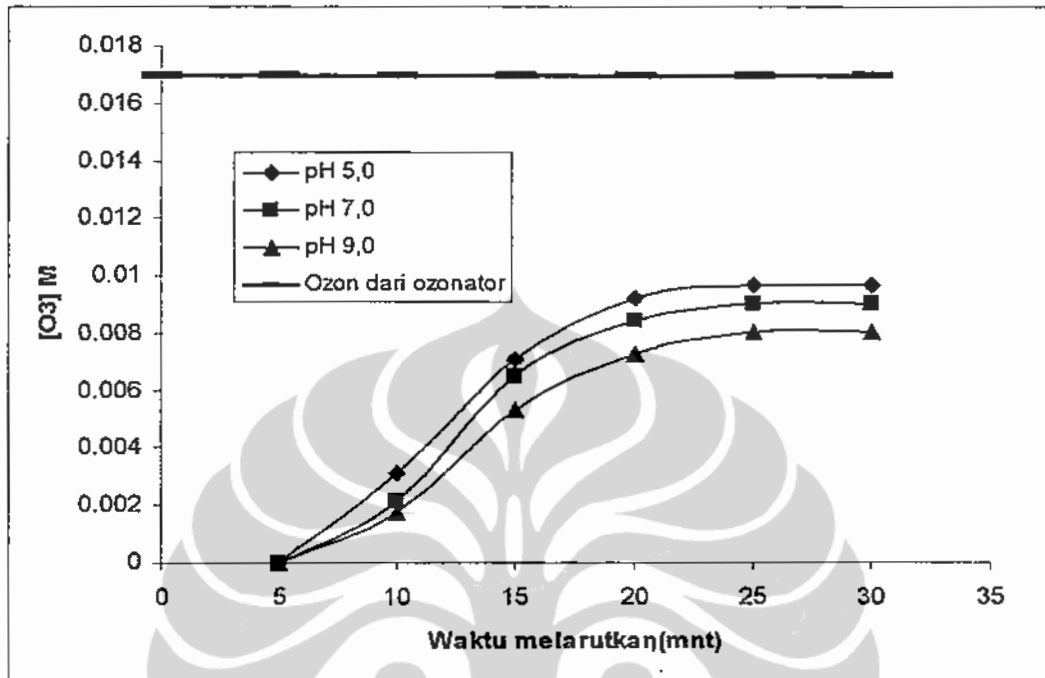
Tabel 5.2. Data Kelarutan Ozon dalam air demin pada suhu Kamar

t (mnt)	pH 5,0			pH 7,0			pH 9,0		
	ml Thio	[Ozon] M	gr/L	ml Thio	[Ozon] M	gr/L	ml Thio	[Ozon] M	gr/L
0									
5	0	0	0	0	0	0	0	0	0
10	0.32	3.10E-03	0.1488	0.22	2.13E-03	0.10243	0.18	1.75E-03	0.084
15	0.73	7.08E-03	0.33984	0.67	6.50E-03	0.31195	0.55	5.34E-03	0.25632
20	0.95	9.22E-03	0.44256	0.87	8.44E-03	0.40507	0.75	7.28E-03	0.3494
25	1.00	9.70E-03	0.4656	0.94	9.12E-03	0.43296	0.80	7.76E-03	0.3725
30	1.01	9.79E-03	0.47026	0.96	9.31E-03	0.44898	0.83	8.05E-03	0.3864

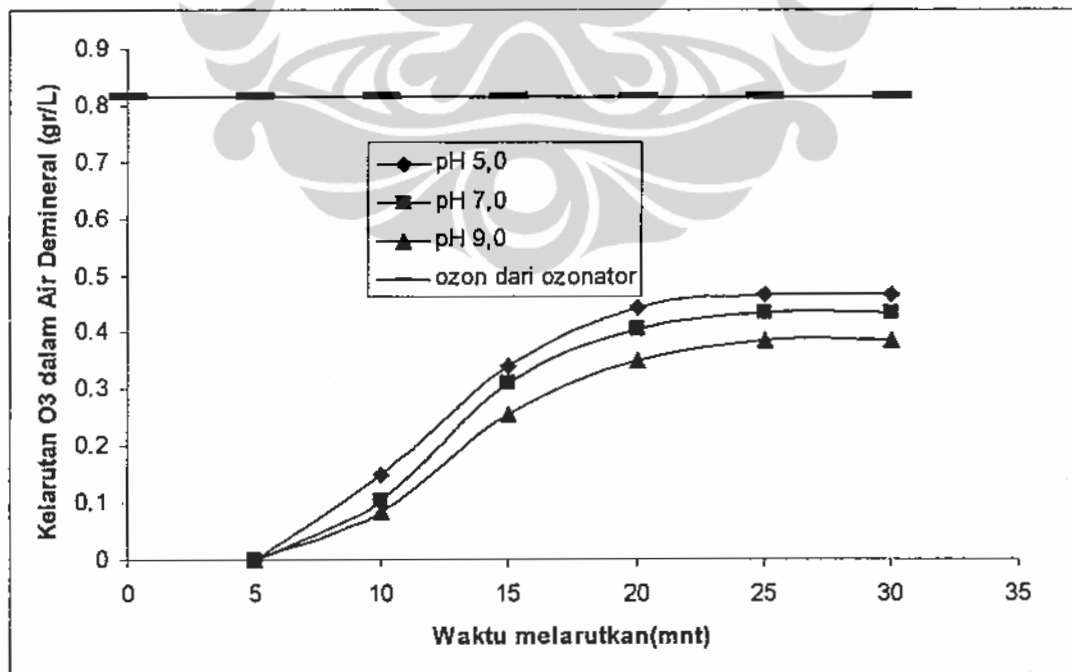
Keterangan:

- Kelarutan ozon dalam air demineral pada kondisi asam (pH 5,0) lebih besar dari pada kondisi netral maupun basa, hal ini disebabkan ozon dalam kondisi asam lebih stabil dibandingkan dengan kondisi netral maupun basa.

- Kejenuhan ozon mulai terlihat setelah dialirkan gas ozon selama 20 menit.



Gambar L.5.1. Kurva konsentrasi ozon dalam air demin pada pH 5, 7 dan 9.



Gambar L.5.2. Kelarutan ozon dalam air demineral pada pH 5, 7 dan pH 9.

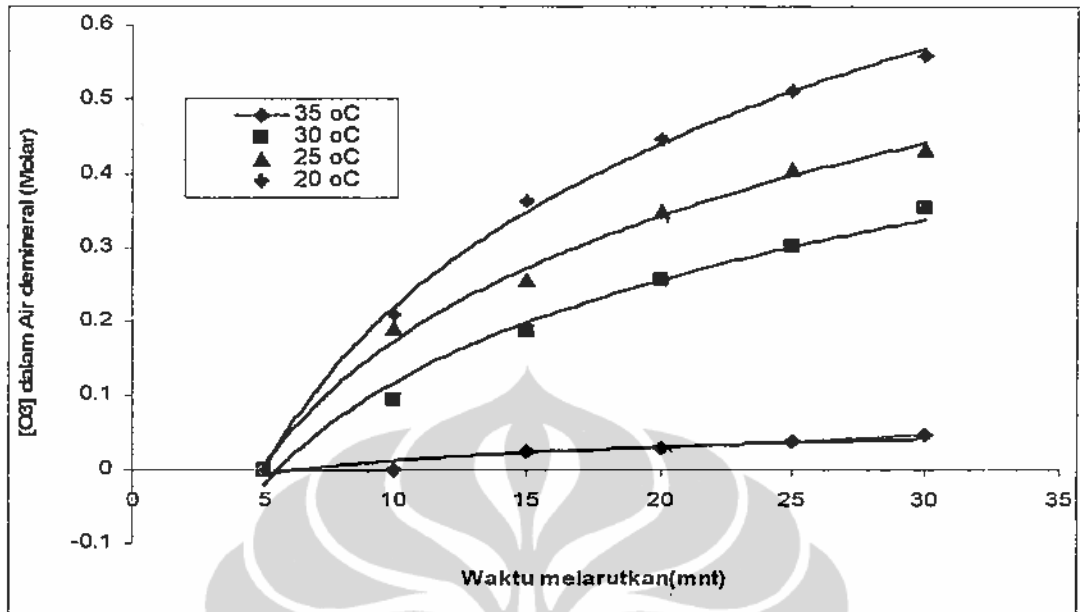
L.5.3. DALAM AIR DEMIN PADA pH 7,0 dan suhu 20, 25 dan 30 °C

Tabel 5.2. Data Kelarutan Ozon dalam air demin pada pH 7,0

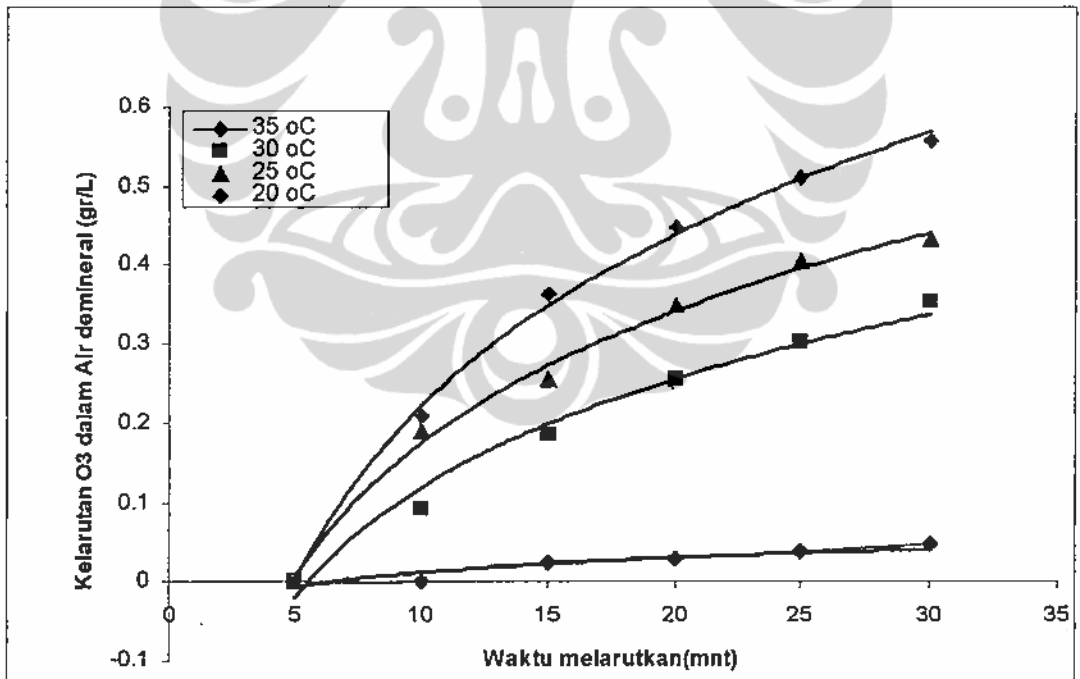
t (mnt)	Suhu 35			Suhu 30			Suhu 25			Suhu 20		
	ml Thio	[Ozon] M	gr/L	ml Thio	[Ozon] M	gr/L	ml Thio	[Ozon] M	gr/L	ml Thio	[Ozon] M	gr/L
5	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
10	0	0	0	0.2	1.94E-03	0.09312	0.41	3.98E-03	0.1909	0.45	4.37E-03	0.20976
15	0.05	4.85E-04	0.02328	0.45	3.88E-03	0.18624	0.55	5.34E-03	0.25608	0.78	7.57E-03	0.36317
20	0.06	5.82E-04	0.02794	0.55	5.34E-03	0.25608	0.75	7.28E-03	0.3492	0.96	9.31E-03	0.44698
25	0.08	7.76E-04	0.03725	0.65	6.31E-03	0.30264	0.87	8.44E-03	0.40507	1.1	1.07E-02	0.51216
30	0.1	9.70E-04	0.04656	0.76	7.37E-03	0.35386	0.93	9.02E-03	0.43301	1.2	1.16E-02	0.55872

Keterangan:

- Kelarutan Ozon dalam air demin pada suhu 20°C lebih besar dibandingkan pada suhu 25, 30 dan 35 °C. Karena pada suhu tinggi ozon terdekomposisi dan menguap lebih cepat.



Gambar L. 5.3. Hubungan Konsentrasi ozon dalam air demineral pada pH 7,0 terhadap waktu pada berbagai suhu.



Gambar L.5.4. Kelarutan ozon yang dalam air demineral pada pH 5, 7 dan 9.

L.5.2. Data hasil analisis sampel dengan GC

$$C_{E_0} = 22,73 \text{ ppm} = 5,5493 \text{ mol/L}$$

Ozonasi larutan endosulfan dilakukan selama 60 menit

L.5.2.1. Data Perubahan konsentrasi endosulfan pada ukuran dp berbeda

Ukuran Katalis (mm)	ppm	X_c
	< 0,2 (1)	
0,2 - 0,3 (2)	0,775 ppm	0,9659
0,3 - 0,4 (3)	2,1797 ppm	0,9041
0,4 - 0,5 (4)	9,36 ppm	0,588
0,5 - 0,7 (5)	16,024 ppm	0,2947

L.5.2.2. Data Perubahan konsentrasi endosulfan pada ukuran dp 0,2-0,3 mm pada RPM berbeda.

Kecepatan pengadukan (rpm)	ppm	X_c
	450	
550	2,1797 ppm	0,7841
650	1,4269 ppm	0,9041
750	1,299 ppm	0,9372
850	1,300 ppm	0,9428



L.5.2. BET DARI UI DEPOK

: 05/22/2007

Page 1

Quantachrome Corporation
 Quantachrome Autosorb Automated Gas Sorption System Report
 Autosorb for Windows® for AS-3 and AS-6 Version 1.23

Sample ID	< 0,2 mm				
Description	Enjarlis				
Sample Weight	0.4912 g				
Substrate	NITROGEN	Outgas Temp	150.0 °C	Operator	Jajat
Sample-Sec Area	16.2 Å ² /molecule	Outgas Time	2.0 hrs	Analysis Time	137.9 min
Sample Density	6.580E-05	P/Po Toler	3	End of Run	05/16/2007 12:2
Molecular Wt	28.0134 g/mol	Equil Time	2	File Name	A7516024.RAW
Sample #	4	Bath Temp.	77.40	PC SW Version	Pre-1.20

AREA-VOLUME-PORE SIZE SUMMARY

SURFACE AREA DATA

Multipoint BET.....	6.874E+02	m ² /g
Langmuir Surface Area.....	1.016E+03	m ² /g
t-Method External Surface Area.....	2.282E+02	m ² /g
t-Method Micro Pore Surface Area.....	4.592E+02	m ² /g
DR Method Micro Pore Area.....	9.940E+02	m ² /g

PORE VOLUME DATA

t-Method Micro Pore Volume.....	2.398E-01	cc/g
DR Method Micro Pore Volume.....	3.532E-01	cc/g
HK Method Cumulative Pore Volume.....	3.349E-01	cc/g
SF Method Cumulative Pore Volume.....	3.370E-01	cc/g

PORE SIZE DATA

DR Method Micro Pore Width	6.068E+01	Å
DA Method Pore Diameter (Mode).....	1.600E+01	Å
HK Method Pore Width (Mode).....	1.362E+01	Å
SF Method Pore Diameter (Mode).....	2.556E+01	Å

DATA REDUCTION PARAMETERS

Thermal Transpiration : OFF
 Last Po Acquired 768.89 mm Hg
 Additional Initialization Information Not Recorded.

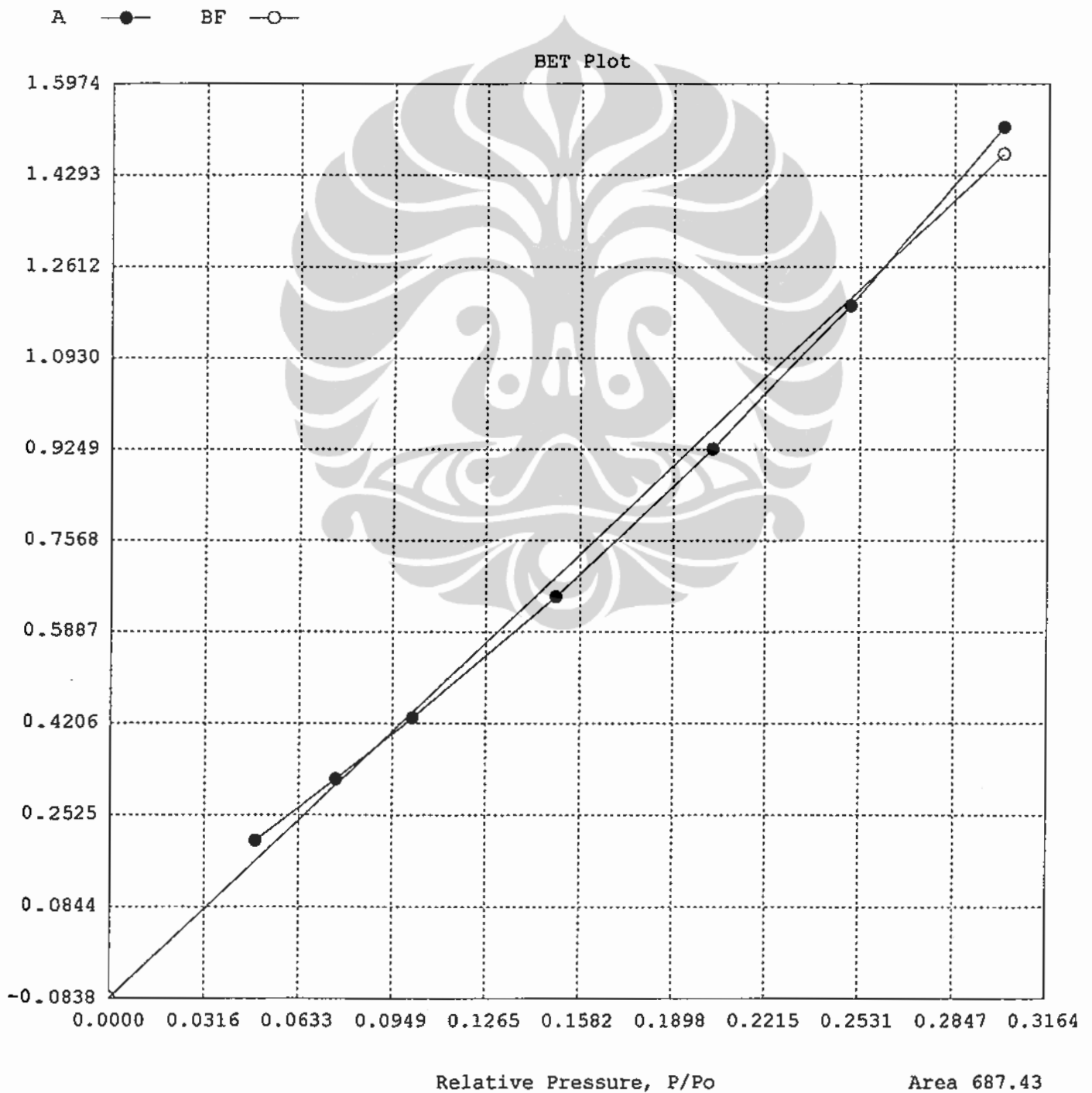
BJH/DH Moving Average Size : 1

Interaction Constant (K) 2.9600 nm³ x kJ/mol

Date: 05/22/2007

Quantachrome Corporation
Quantachrome Autosorb Automated Gas Sorption System Report
Autosorb for Windows® for AS-3 and AS-6 Version 1.23

Sample ID	< 0,2 mm				
Description	Enjarlis				
Comments					
Sample Weight	0.4912 g	Outgas Temp	150.0 °C	Operator	Jajat
Absorbate	NITROGEN	Outgas Time	2.0 hrs	Analysis Time	137.9 min
Cross-Sec Area	16.2 Å ² /molecule	P/Po Toler	3	End of Run	05/16/2007 12:21
NonIdeality	6.580E-05	Equil Time	2	File Name	A7516024.RAW
Molecular Wt	28.0134 g/mol	Bath Temp.	77.40	PC SW Version	Pre-1.20
Station #	4				



Ozonasi, Laporan Disertasi Program Doktor, Pasca Sarjana Bidang Ilmu Teknik Universitas Indonesia

L.4.-3



05/22/2007

Page 1

Quantachrome Corporation
Quantachrome Autosorb Automated Gas Sorption System Report
Autosorb for Windows® for AS-3 and AS-6 Version 1.23

Sample ID	< 0,2 mm				
Description	Enjarlis				
Sample Weight	0.4912 g				
Sample Name	NITROGEN	Outgas Temp	150.0 °C	Operator	Jajat
Surface Area	16.2 Å ² /molecule	Outgas Time	2.0 hrs	Analysis Time	137.9 min
Surface Area	6.580E-05	P/Po Toler	3	End of Run	05/16/2007 12:21
Molecular Weight	28.0134 g/mol	Equil Time	2	File Name	A7516024.RAW
Sample #	4	Bath Temp.	77.40	PC SW Version	Pre-1.20

Isotherm

P/Po	Volume [cc/g] STP
4.8913e-02	200.1932
7.5959e-02	206.5859
1.0184e-01	210.7634
1.5013e-01	216.3172
2.0345e-01	220.7614
2.4997e-01	224.0635
3.0130e-01	227.3880

**BALAI BESAR PENELITIAN DAN PENGEMBANGAN BIOTEKNOLOGI DAN
SUMBERDAYA GENETIK PERTANIAN
LABORATORIUM RESIDU PESTISIDA**
Jl. Cimanggu Kecil No. 10. Bogor 16114, Telp/Fax. (0251) 360854

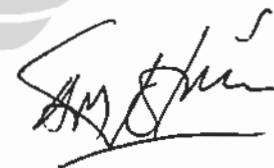
LAPORAN HASIL PENGUJIAN RESIDU PESTISIDA PADA pH 9

Hal 1 dari 1

No	Waktu (menit)	Konsentrasi residu (ppm)			
		Campuran		Tunggal	
		Karbofuran	Endosulfan	Karbofuran	Endosulfan
1.	0	2,65	2,65	2,65	2,65
2.	5	1,84	2,10	2,54	2,21
3.	10	1,32	1,61	2,43	1,54
4.	15	0,84	1,41	2,21	1,21
5.	30	0,48	1,11	1,99	0,86
6.	60	-	-	-	-

Keterangan : - = Tidak terdeteksi

Bogor, 9 Mei 2005
Analisis,



Aji Mohamad Tohir, SP.

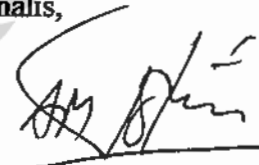
**BALAI BESAR PENELITIAN DAN PENGEMBANGAN BIOTEKNOLOGI DAN
SUMBERDAYA GENETIK PERTANIAN
LABORATORIUM RESIDU PESTISIDA**
Jl. Cimanggu Kecil No. 10. Bogor 16114, Telp/Fax. (0251) 360854

LAPORAN HASIL PENGUJIAN RESIDU KARBOFURAN

Hal 1 dari 1

No	Waktu (menit)	Konsentrasi residu (ppm)		
		pH 5	pH 7	pH 9
1.	0	6,00	6,00	6,00
2.	5	5,95	5,88	5,72
3.	10	5,90	5,80	5,50
4.	15	5,85	5,70	5,35
5.	30	5,68	5,55	4,91
6.	60	5,45	5,18	4,20
7.	140	5,19	4,81	4,00

Bogor, 16 Januari 2006
Analisis,



Aji Mohamad Tohir, SP.

**BALAI BESAR PENELITIAN DAN PENGEMBANGAN BIOTEKNOLOGI DAN
SUMBERDAYA GENETIK PERTANIAN
LABORATORIUM RESIDU PESTISIDA**
Jl. Cimanggu Kecil No. 10. Bogor 16114, Telp/Fax. (0251) 360854

LAPORAN HASIL PENGUJIAN RESIDU ENDOSULFAN

Hal 1 dari 1

No	Waktu (menit)	Konsentrasi residu (ppm)		
		pH 5	pH 7	pH 9
1.	0	7,50	7,50	7,50
2.	5	7,36	7,30	7,18
3.	10	7,22	7,18	7,00
4.	15	7,07	6,98	6,85
5.	30	6,75	6,61	6,45
6.	60	6,23	5,90	5,05
7.	140	5,72	5,40	4,93

Bogor, 16 Januari 2006
Analisis



Aji Mohamad Tohir, SP.

**BALAI BESAR PENELITIAN DAN PENGEMBANGAN BIOTEKNOLOGI DAN
SUMBERDAYA GENETIK PERTANIAN
LABORATORIUM RESIDU PESTISIDA**
Jl. Cimanggu Kecil No. 10. Bogor 16114, Telp/Fax. (0251) 360854

LAPORAN HASIL PENGUJIAN RESIDU ENDOSULFAN PADA pH 7

Hal 1 dari 1

No	Waktu (menit)	Konsentrasi residu (ppm)		
		Non Katalitik	Katalitik	Hidrolisa
1.	0	0,41	0,41	0,41
2.	5	0,28	0,23	0,39
3.	10	0,21	0,17	0,38
4.	15	0,17	0,12	0,37
5.	30	0,07	0,06	0,36
6.	60	0,01	0,009	0,32

Bogor, 20 Pebruari 2006
Analisis,



Aji Mohamad Tohir, SP.

**BALAI BESAR PENELITIAN DAN PENGEMBANGAN BIOTEKNOLOGI DAN
SUMBERDAYA GENETIK PERTANIAN**

LABORATORIUM RESIDU PESTISIDA

Jl. Cimanggu Kecil No. 10. Bogor 16114, Telp/Fax. (0251) 360854

LAPORAN HASIL PENGUJIAN RESIDU ENDOSULFAN PADA pH 9

Hal 1 dari 1

No	Waktu (menit)	Konsentrasi residu (ppm)		
		Non Katalitik	Katalitik	Hidrolisa
1.	0	0,41	0,41	0,41
2.	5	0,29	0,27	0,39
3.	10	0,23	0,22	0,38
4.	15	0,19	0,15	0,37
5.	30	0,09	0,06	0,35
6.	60	0,01	0,01	0,27

Bogor, 20 Pebruari 2006
Analisis,



Aji Mohamad Tohir, SP.

**BALAI BESAR PENELITIAN DAN PENGEMBANGAN BIOTEKNOLOGI DAN
SUMBERDAYA GENETIK PERTANIAN
LABORATORIUM RESIDU PESTISIDA**
Jl. Cimanggu Kecil No. 10. Bogor 16114, Telp/Fax. (0251) 360854

LAPORAN HASIL PENGUJIAN RESIDU ENDOSULFAN PADA pH 5

Hal 1 dari 1

No	Waktu (menit)	Konsentrasi residu (ppm)		
		Non Katalitik	Katalitik	Hidrolisa
1.	0	0,41	0,41	0,41
2.	5	0,26	0,21	0,40
3.	10	0,19	0,14	0,39
4.	15	0,15	0,09	0,38
5.	30	0,07	0,04	0,36
6.	60	0,01	0,007	0,33

Bogor, 20 Pebruari 2006
Analis,



Aji Mohamad Tohir, SP.

**BALAI BESAR PENELITIAN DAN PENGEMBANGAN BIOTEKNOLOGI DAN
SUMBERDAYA GENETIK PERTANIAN
LABORATORIUM RESIDU PESTISIDA**
Jl. Cimanggu Kecil No. 10. Bogor 16114, Telp/Fax. (0251) 360854

LAPORAN HASIL PENGUJIAN RESIDU ENDOSULFAN

Hal 1 dari 1

No	Waktu (menit)	Konsentrasi residu (ppm)		
		T. 20	T. 25	T. 30
1.	0	18,38	18,38	18,38
2.	3	17,52	16,26	13,37
3.	6	13,59	12,25	10,67
4.	10	11,06	9,50	7,49
5.	15	8,09	6,53	4,71
6.	30	4,10	3,07	1,57

Bogor, 21 Agustus 2006
Analis,



Aji Mohamad Tohir, SP.

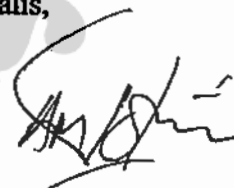
**BALAI BESAR PENELITIAN DAN PENGEMBANGAN BIOTEKNOLOGI DAN
SUMBERDAYA GENETIK PERTANIAN
LABORATORIUM RESIDU PESTISIDA**
Jl. Cimanggu Kecil No. 10. Bogor 16114, Telp/Fax. (0251) 360854

LAPORAN HASIL PENGUJIAN RESIDU KARBOFURAN

Hal 1 dari 1

No	Waktu (menit)	Konsentrasi residu (ppm)		
		T. 20	T. 25	T. 30
1.	0	10,00	10,00	10,00
2.	3	8,14	7,33	6,30
3.	6	6,86	5,73	4,69
4.	10	5,90	4,63	2,93
5.	15	4,55	2,71	1,87
6.	30	2,60	1,15	0,44

Bogor, 21 Agustus 2006
Analis,



Aji Mohamad Tohir, SP.

**BALAI BESAR PENELITIAN DAN PENGEMBANGAN BIOTEKNOLOGI DAN
SUMBERDAYA GENETIK PERTANIAN
LABORATORIUM RESIDU PESTISIDA**
Jl. Cimanggu Kecil No. 10. Bogor 16114, Telp/Fax. (0251) 360854

LAPORAN HASIL PENGUJIAN RESIDU KARBOFURAN

Hal 1 dari 1

No	Waktu (menit)	Konsentrasi residu (ppm)		
		T. 20	T. 25	T. 30
1.	0	10,00	10,00	10,00
2.	3	8,20	7,63	7,20
3.	6	6,63	5,74	5,07
4.	10	5,04	3,86	3,02
5.	15	3,21	2,06	1,41
6.	30	2,81	1,20	0,43

Bogor, 18 September 2006
Analisis,



Aji Mohamad Tohir, SP.

**BALAI BESAR PENELITIAN DAN PENGEMBANGAN BIOTEKNOLOGI DAN
SUMBERDAYA GENETIK PERTANIAN
LABORATORIUM RESIDU PESTISIDA**
Jl. Cimanggu Kecil No. 10. Bogor 16114, Telp/Fax. (0251) 360854

LAPORAN HASIL PENGUJIAN RESIDU ENDOSULFAN

Hal 1 dari 1

No	Waktu (menit)	Konsentrasi residu (ppm)		
		T. 20	T. 25	T. 30
1.	0	18,38	18,38	18,38
2.	3	16,88	15,31	14,53
3.	6	12,86	11,60	10,56
4.	10	9,90	8,67	6,92
5.	15	6,94	5,23	3,67
6.	30	3,46	2,93	2,04

Bogor, 18 September 2006
Analisis,



Aji Mohamad Tohir, SP.

BALAI PENELITIAN LINGKUNGAN PERTANIAN
LABORATORIUM RESIDU BAHAN AGRO KIMIA


Jl. Laladon Raya No. 240, Ciomas, Bogor 16610, Telp/Fax. (0251) 638987

LAPORAN HASIL PENGUJIAN RESIDU KARBOFURAN

Hal 1 dari 1

No	Waktu (menit)	Konsentrasi residu (ppm)		
		T. 20	T. 25	T. 30
1.	0	10,00	10,00	10,00
2.	3	7,99	7,28	5,95
3.	6	6,31	5,23	3,71
4.	10	4,73	3,32	2,22
5.	15	3,30	1,90	0,89
6.	30	2,43	1,01	0,22

Bogor, 11 Desember 2006
Analisis
Balai
Penelitian Lingkungan
Pertanian
Aji Mohamad Tohir, SP.



**BALAI PENELITIAN LINGKUNGAN PERTANIAN
LABORATORIUM RESIDU BAHAN AGRO KIMIA**

Jl. Laladon Raya No. 240, Ciomas, Bogor 16610, Telp/Fax. (0251) 638987

LAPORAN HASIL PENGUJIAN RESIDU ENDOSULFAN

Hal 1 dari 1

No	Waktu (menit)	Konsentrasi residu (ppm)		
		T. 20	T. 25	T. 30
1.	0	18,39	18,39	19,99
2.	3	15,35	14,23	12,90
3.	6	11,43	10,60	9,77
4.	10	7,05	6,72	5,82
5.	15	3,46	3,11	2,51
6.	30	3,09	1,63	0,84

Bogor 4 Januari 2007



Aji Mohamad Tohir, SP.

**BALAI PENELITIAN LINGKUNGAN PERTANIAN
LABORATORIUM RESIDU BAHAN AGRO KIMIA**

Jl. Laladon Raya No. 240, Ciomas, Bogor 16610, Telp/Fax. (0251) 638987

LAPORAN HASIL PENGUJIAN RESIDU KARBOFURAN

Hal 1 dari 1

No	Waktu (menit)	Konsentrasi residu (ppm)		
		T. 20	T. 25	T. 30
1.	0	10,00	10,00	10,00
2.	3	7,53	7,09	6,77
3.	6	5,54	4,66	3,77
4.	10	3,96	3,13	2,23
5.	15	2,58	1,66	1,13
6.	30	1,74	1,05	0,14

1 Januari 2007



Aji Mohamad Tohir, SP.

**BALAI PENELITIAN LINGKUNGAN PERTANIAN
LABORATORIUM RESIDU BAHAN AGRO KIMIA**

Jl. Laladon Raya No. 240, Ciomas, Bogor 16610, Telp/Fax. (0251) 638987

LAPORAN HASIL PENGUJIAN RESIDU ENDOSULFAN

Hal 1 dari 1

No	Waktu (menit)	Konsentrasi residu (ppm)		
		T. 20	T. 25	T. 30
1.	0	19,99	19,99	19,99
2.	3	16,24	14,43	13,42
3.	6	12,41	11,11	10,59
4.	10	9,40	8,03	7,16
5.	15	6,15	4,93	3,47
6.	30	3,30	2,66	1,19



11 Desember 2006

Aji Mohamad Tohir, SP.

Lampiran V.

DATA HASIL ANALISA SAMPEL DENGAN GC

$$C_{E_0} = 22,73 \text{ ppm} = 5,5493 \text{ mol/L}$$

Ozonasi larutan endosulfan dilakukan selama 60 menit

a. Data Perubahan konsentrasi endosulfan pada ukuran dp berbeda

Ukuran Katalis (mm)		X_c
	ppm	
< 0,2 (1)	0,516 ppm	0,9773
0,2 - 0,3 (2)	0,775 ppm	0,9659
0,3 - 0,4 (3)	2,1797 ppm	0,9041
0,4 - 0,5 (4)	9,36 ppm	0,588
0,5 - 0,7 (5)	16,024 ppm	0,2947

b. Data Perubahan konsentrasi endosulfan pada ukuran dp 0,2-0,3 mm dengan berbagai RPM

Kecepatan pengadukan (rpm)		X_c
	ppm	
450	11,3561 ppm	0,5002
550	2,1797 ppm	0,7841
650	1,4269 ppm	0,9041
750	1,299 ppm	0,9372
850	1,300 ppm	0,9428

Disertasi

Fitting parameter

1. Karbofuran dalam campuran ozonasi katalitik

order (n) = 1

$$\ln (CK_0/CK) = k.t$$

$$CK_0/CK = e^{(k.t)}$$

$$CK = CK_0/e^{(k.t)} = CK_0.e^{(-k.t)}$$

t	T = 20 °C, k ₂₀ = 0.0941					T = 25 °C, k ₂₅ = 0.1172					T = 30 °C, k ₃₀ = 0.1518					
	C _{kexp}	C _{kcal}	C _{kcal} - C _{kexp}	(C _{kcal} - C _{kexp}) ²	C _{kexp}	C _{kcal}	C _{kcal} - C _{kexp}	(C _{kcal} - C _{kexp}) ²	C _{kexp}	C _{kcal}	C _{kcal} - C _{kexp}	(C _{kcal} - C _{kexp}) ²	C _{kexp}	C _{kcal}	C _{kcal} - C _{kexp}	(C _{kcal} - C _{kexp}) ²
0	4,5188	4,5188	0,0000	0,0000	4,5188	4,5188	0,0000	0,0000	4,5188	4,5188	0,0000	0,0000	4,5188	4,5188	0,0000	0,0000
3	3,4018	3,4074	0,0056	0,0000	3,2023	3,1793	-0,0230	0,0005	2,9586	2,8658	-0,0928	0,0086	2,9586	2,8658	-0,0928	0,0086
6	2,5023	2,5693	0,0670	0,0045	2,1054	2,2368	0,1314	0,0173	1,7047	1,8175	0,1128	0,0127	1,7047	1,8175	0,1128	0,0127
10	1,7896	1,7634	-0,0262	0,0007	1,4123	1,3997	-0,0126	0,0002	1,0067	0,9903	-0,0164	0,0003	1,0067	0,9903	-0,0164	0,0003
15	1,1668	1,1016	-0,0652	0,0043	0,8503	0,7790	-0,0713	0,0051	0,5120	0,4636	-0,0484	0,0023	0,5120	0,4636	-0,0484	0,0023
30	0,7867	0,2685	-0,5182	0,2685	0,4767	0,1343	-0,3424	0,1172	0,0645	0,0476	-0,0169	0,0003	0,0645	0,0476	-0,0169	0,0003
			s ² =	0,2780			s ² =	0,1403			s ² =	0,0242			s ² =	0,1557
			Delta2 =	0,5272			Delta2 =	0,3745			Delta2 =				Delta2 =	

Disertasi

2. endosulfan dalam campuran ozonasi katalitik

order (n) = 1

$$\ln (CE_0/CE) = k.t$$

$$CE_0/CE = e^{(kt)}$$

$$CE = CE_0/e^{(k.t)} = CE_0.e^{-(k.t)}$$

t	T = 20 °C, k ₂₀ = 0,1018				T = 25 °C, k ₂₅ = 0,1212				T = 30 °C, k ₃₀ = 0,1324			
	CE _{exp}	CE _{cal}	CE _{cal} - CE _{exp}	(CE _{cal} - CE _{exp}) ²	CE _{exp}	CE _{cal}	CE _{cal} - CE _{exp}	(CE _{cal} - CE _{exp}) ²	CE _{exp}	CE _{cal}	CE _{cal} - CE _{exp}	(CE _{cal} - CE _{exp}) ²
0	4,9151	4,9151	0,0000	0,0000	4,9151	4,9151	0,0000	0,0000	4,9151	4,9151	0,0000	0,0000
3	3,7532	3,6216	-0,1316	0,0173	3,5020	3,4168	-0,0852	0,0073	3,2700	3,3039	0,0339	0,0012
6	2,8098	2,6685	-0,1413	0,0200	2,6054	2,3753	-0,2301	0,0530	2,4012	2,2209	-0,1803	0,0325
10	1,7320	1,7759	0,0439	0,0019	1,6532	1,4627	-0,1905	0,0363	1,4300	1,3078	-0,1222	0,0149
15	1,1200	1,0675	-0,0525	0,0028	0,7650	0,7980	0,0330	0,0011	0,6716	0,6746	0,0030	0,0000
30	0,7600	0,2318	-0,5282	0,2789	0,4000	0,1296	-0,2704	0,0731	0,2065	0,0926	-0,1139	0,0130
			s ² =	0,3209			s ² =	0,1707			s ² =	0,0616
			Delta2 =	0,5665			Delta2 =	0,4132			Delta2 =	0,2482

Disertasi

3. Tunggal Katalitik Karbofuran

order (n) = 1

$$\ln (CK_0/CK) = k.t$$

$$CK_0/CK = e^{(k.t)}$$

$$CK = CK_0/e^{(k.t)} = CK_0.e^{(-k.t)}$$

t (menit)	T = 20 °C, k ₂₀ = 0.0793				T = 25 °C, k ₂₅ = 0.1132				T = 30 °C, k ₃₀ = 0.1499			
	C _{kexp}	C _{kcal}	C _{kcal} - C _{kexp}	(C _{kcal} - C _{kexp}) ²	C _{kexp}	C _{kcal}	C _{kcal} - C _{kexp}	(C _{kcal} - C _{kexp}) ²	C _{kexp}	C _{kcal}	C _{kcal} - C _{kexp}	(C _{kcal} - C _{kexp}) ²
0	4,5188	4,5188	0,0000	0,0000	4,5188	4,5188	0,0000	0,0000	4,5188	4,5188	0,0000	0,00
3	3,6083	3,5621	-0,0462	0,0021	3,2890	3,2176	-0,0714	0,0051	2,7876	2,8822	0,0946	0,00
6	2,8538	2,8079	-0,0459	0,0021	2,3619	2,2911	-0,0708	0,0050	1,7759	1,8383	0,0624	0,00
10	2,1362	2,0447	-0,0915	0,0084	1,5023	1,4568	-0,0455	0,0021	1,1032	1,0093	-0,0939	0,00
15	1,3897	1,3754	-0,0143	0,0002	0,8543	0,8272	-0,0271	0,0007	0,5054	0,4770	-0,0284	0,00
30	1,0976	0,4186	-0,6790	0,4610	0,4578	0,1514	-0,3064	0,0939	0,1003	0,0504	-0,0499	0,00
			s ² =	0,4738			s ² =	0,1068			s ² =	0,00
			Delta2 =	0,6883			Delta2 =	0,3268			Delta2 =	0,10

Disertasi

4. Tunggal katalitik endosulfan

order (n) = 1

$$\ln (CE_0/CE) = k.t$$

$$CE_0/CE = e^{(k.t)}$$

$$CE = CE_0/e^{(k.t)} = CE_0.e^{(-k.t)}$$

t (menit)	T = 20 °C, k ₂₀ = 0,0797				T = 25 °C, k ₂₅ = 0,0961				T = 30 °C, k ₃₀ = 0,1154			
	CE _{exp}	CE _{cal}	CE _{cal} - CE _{exp}	(CE _{cal} - CE _{exp}) ²	CE _{exp}	CE _{cal}	CE _{cal} - CE _{exp}	(CE _{cal} - CE _{exp}) ²	CE _{exp}	CE _{cal}	CE _{cal} - CE _{exp}	(CE _{cal} - CE _{exp}) ²
0	4,9151	4,9151	0,0000	0,0000	4,9151	4,9151	0,0000	0,0000	4,9151	4,9151	0,0000	0,0000
3	3,9918	3,8698	-0,1220	0,0149	3,5480	3,2176	-0,3304	0,1091	3,3000	3,4768	0,1768	0,0313
6	3,0500	3,0469	-0,0031	0,0000	2,7312	2,2911	-0,4401	0,1937	2,6041	2,4594	-0,1447	0,0209
10	2,3094	2,2151	-0,0943	0,0089	1,9730	1,4568	-0,5162	0,2665	1,7612	1,5501	-0,2111	0,0446
15	1,5124	1,4871	-0,0253	0,0006	1,2102	0,8272	-0,3830	0,1467	0,8543	0,8705	0,0162	0,0003
30	0,8100	0,4499	-0,3601	0,1297	0,6547	0,1514	-0,5033	0,2533	0,2930	0,1542	-0,1388	0,0193
			s ² =	0,1541			s ² =	0,9693			s ² =	0,1163
			Delta2 =	0,3925			Delta2 =	0,9845			Delta2 =	0,3410

L.7. LAMPIRAN

HASIL REGRESI LINEAR CAMPURAN

L.7.1. OZONASI TANPA KARBON AKTIF

L.7.1.1. Endosulfan dalam campuran:

MODEL 1:

Regression Analysis: $2o(dce/dt)$ versus $Ce20$

The regression equation is

$$2o(dce/dt) = - 0,0729 Ce20$$

Predictor	Coef	SE Coef	T	P
Noconstant				
Ce20	-0,072906	0,004241	-17,19	0,000

S = 0,03186

PRESS = 0,005697

Analysis of Variance

Source	DF	SS	MS	F	P
Regression	1	0,30008	0,30008	295,57	0,000
Residual Error	4	0,00406	0,00102		
Total	5	0,30414			

No replicates. Cannot do pure error test.

$$\text{Model 1: } -\frac{d[C_E]}{dt} = 7,29 \cdot 10^{-2} C_E^1$$

MODEL 2

Normplot of Residuals for ln(-dC/d

Regression Analysis: ln(-dCe/dt)-ln Ce versus ln Cc 1

The regression equation is

$$\ln(-dC_e/dt) - \ln C_e = -2,31 - 0,280 \ln C_c 1$$

$$\text{model 2 ; } \left(-\frac{d[C_E]}{dt}\right)_{\text{Total.Homo.Camp}} = 9,9261 \times 10^{-2} C_E^1 C_K^{-0,280}$$

Predictor	Coef	SE Coef	T	P
Constant	-2,31169	0,02402	-96,22	0,000
ln Cc 1	-0,28029	0,02329	-12,04	0,000

S = 0,02240

R-Sq = 97,3%

R-Sq(adj) = 96,6%

PRESS = 0,006532

R-Sq(pred) = 91,25%

Analysis of Variance

Source	DF	SS	MS	F	P
Regression	1	0,072679	0,072679	144,89	0,000
Residual Error	4	0,002006	0,000502		
Total	5	0,074685			

Predicted Values for New Observations

New Obs	Fit	SE Fit	95,0% CI	95,0% PI
1	-2,73575	0,01590	(-2,77991; -2,69159)	(-2,81202; -2,65948)
2	-2,67747	0,01226	(-2,71152; -2,64342)	(-2,74837; -2,60658)

3	-2,61514	0,00962	(-2,64185;-2,58843)	(-2,68282;-2,54746)
4	-2,54927	0,00947	(-2,57558;-2,52297)	(-2,61679;-2,48175)
5	-2,48150	0,01222	(-2,51544;-2,44757)	(-2,55234;-2,41066)
6	-2,41555	0,01638	(-2,46102;-2,37007)	(-2,49258;-2,33851)

Values of Predictors for New Observations

New Obs	ln Cc 1
1	1,51
2	1,31
3	1,08
4	0,85
5	0,61
6	0,37

L.7.1.2. Karbofuran dalam campuran

MODEL 1

Results for: Worksheet 5

Regression Analysis: 20dCc/dt versus Cc20

The regression equation is

$$20dCc/dt = - 0,0727 Cc20 \quad \text{-----} \rightarrow k = 7,27 \cdot 10^{-2} \text{Menit}^{-1}$$

Predictor	Coef	SE Coef	T	P
Noconstant				
Cc20	-0,072709	0,003784	-19,21	0,000

S = 0,02688

PRESS = 0,004336

Analysis of Variance

Source	DF	SS	MS	F	P
Regression	1	0,26680	0,26680	369,17	0,000

Residual Error	4	0,00289	0,00072
Total	5	0,26969	

No replicates. Cannot do pure error test.

Residuals vs Order for 20dCc/dt

$$\text{model 1: } -\frac{d[C_K]}{dt} = 7,27 \cdot 10^{-2} C_K^1$$

MODEL 2

Results for: Worksheet 4

Regression Analysis: ln(-dC/dt)-lnC= versus ln Ce 1

The regression equation is

$$\ln(-dCC/dt) - \ln CC = -2,47 - 0,114 \ln Ce 1$$

Predictor	Coef	SE Coef	T	P
Constant	-2,47205	0,06460	-38,27	0,000
ln Ce 1	-0,11423	0,05795	-1,97	0,120

S = 0,05585

R-Sq = 49,3%

R-Sq(adj) = 36,6%

PRESS = 0,041671

R-Sq(pred) = 0,00%

Analysis of Variance

Source	DF	SS	MS	F	P
Regression	1	0,012124	0,012124	3,89	0,120
Residual Error	4	0,012479	0,003120		
Total	5	0,024603			

Normplot of Residuals for ln(-dCe/

$$\text{Model 2: } \left(-\frac{d[C_K]}{dt}\right)_{Homo.Camp} = 8,4585 \times 10^{-2} C_K^1 C_E^{-0,114}$$

L.7.2. OZONASI DENGAN KARBON AKTIF

L.7.2.1. Endosulfan dalam campuran

MODEL 1:

Results for: Worksheet 6

Regression Analysis: 20dCe/dt versus 20Ce

The regression equation is

$$20dCe/dt = -0,0975 \cdot 20Ce$$

Predictor	Coef	SE Coef	T	P
Noconstant				
20Ce	-0,09745	0,01094	-8,91	0,001

S = 0,07739

PRESS = 0,035926

Analysis of Variance

Source	DF	SS	MS	F	P
Regression	1	0,47566	0,47566	79,42	0,001
Residual Error	4	0,02396	0,00599		
Total	5	0,49962			

No replicates. Cannot do pure error test.

$$\text{MODEL 1: } -\frac{d[C_E]}{dt} = 9,745 \cdot 10^{-2} C_E^1$$

Predicted Values for New Observations

New Obs	Fit	SE Fit	95,0% CI	95,0% PI
---------	-----	--------	----------	----------

1	-2,5242	0,0293	(-2,6056; -2,4429)	(-2,6700; -2,3785)
2	-2,4554	0,0238	(-2,5214; -2,3893)	(-2,5931; -2,3176)
3	-2,3765	0,0192	(-2,4297; -2,3232)	(-2,5086; -2,2443)
4	-2,2846	0,0180	(-2,3346; -2,2346)	(-2,4154; -2,1537)
5	-2,1757	0,0230	(-2,2397; -2,1117)	(-2,3125; -2,0389)
6	-2,0455	0,0339	(-2,1396; -1,9515)	(-2,1987; -1,8923)

Values of Predictors for New Observations

New Obs	ln Ce 1
1	1,59
2	1,32
3	1,01
4	0,65
5	0,22
6	-0,29

MODEL 2.

Regression Analysis: ln(dCe/dt)-lnCe versus ln Cc 1

The regression equation is

$$\ln(dCe/dt) - \ln Ce = -1,68 - 0,521 \ln Cc 1$$

Predictor	Coef	SE Coef	T	P
Constant	-1,67662	0,00429	-391,00	0,000
ln Cc 1	-0,521385	0,004489	-116,14	0,000

S = 0,005698 R-Sq = 100,0% R-Sq(adj) = 100,0%

Analysis of Variance

Source	DF	SS	MS	F	P
Regression	1	0,43786	0,43786	13487,57	0,000

Residual Error	4	0,00013	0,00003
Total	5	0,43799	

Predicted Values for New Observations

New Obs	Fit	SE Fit	95,0% CI	95,0% PI
1	-2,46300	0,00393	(-2,47392;-2,45209)	(-2,48222;-2,44378)
2	-2,33632	0,00312	(-2,34498;-2,32766)	(-2,35436;-2,31829)
3	-2,19534	0,00248	(-2,20223;-2,18845)	(-2,21259;-2,17808)
4	-2,03794	0,00238	(-2,04454;-2,03134)	(-2,05508;-2,02080)
5	-1,86311	0,00307	(-1,87162;-1,85460)	(-1,88107;-1,84515)
6	-1,67417	0,00431	(-1,68612;-1,66221)	(-1,69400;-1,65434)

Values of Predictors for New Observations

New Obs	ln Cc 1
1	1,51
2	1,27
3	0,99
4	0,69
5	0,36
6	-0,00

$$\text{Model 2: } \left(-\frac{d[C_E]}{dt}\right)_{\text{Homo.Camp}} = 18,6374 \times 10^{-2} C_E^1 C_K^{-0,521}$$

L.7.2.2. Karbofuran dalam campuran

MODEL1

Results for: Worksheet 6

Regression Analysis: 20(dCc/dt) versus 20Cc

The regression equation is

$$20(dc/dt) = - 0,0879 20Cc$$

Predictor	Coef	SE Coef	T	P
Noconstant				
20Cc	-0,087884	0,007412	-11,86	0,000

$$S = 0,04930$$

$$PRESS = 0,016840$$

Analysis of Variance

Source	DF	SS	MS	F	P
Regression	1	0,34180	0,34180	140,60	0,000
Residual Error	4	0,00972	0,00243		
Total	5	0,35152			

No replicates. Cannot do pure error test.

Residuals vs Order for 20(dc/dt

$$\text{MODEL 1; } \left(-\frac{d[C_k]}{dt}\right)_{\text{Homo.Camp}} = 8,79 \times 10^{-2} C_k^1$$

MODEL 2:

Results for: Worksheet 2

Regression Analysis: ln (dCc/dt)-lnCc versus ln Çe 1

The regression equation is

$$\ln(dC_c/dt) - \ln C_c = -2,12 - 0,254 \ln C_e \quad 1$$

Predictor	Coef	SE Coef	T	P
Constant	-2,12009	0,02730	-77,66	0,000
ln Ce 1	-0,25370	0,02762	-9,18	0,001

S = 0,04356 R-Sq = 95,58 R-Sq(adj) = 94,38

Analysis of Variance

Source	DF	SS	MS	F	P
Regression	1	0,16006	0,16006	84,36	0,001
Residual Error	4	0,00759	0,00190		
Total	5	0,16764			

$$\text{MODEL 2: } \left(-\frac{d[C_k]}{dt}\right)_{\text{Homo.Camp}} = 12,00 \times 10^{-2} C_k^1 \cdot C_e^{-0,254}$$



LEMBAR REFISI

NO	NAMA PENGUJI	REFISI	PARAF
1	Dr.Ir. Syahrul Aiman	- Pembahasan campuran ✓ - Saran & kesimpulan - Kodisi operasi GS dan GC/MS serta preparasi sampel	
2	Dr. Ir. Moh. Hasrul Thayib. Apu	- Bahasa	
3	Prof. Dr. Ir. Widodo Wahyu Purwanto, DEA	- Mekanisme ozonasi	
4	Dr. Ir. Dewi Tristantini. MT	- Parameter Weisz-Prater (C _{wp})	
5	Dr. rer.nat.Ir. Yuswan Muharam. MT		
6	Dr. Ir. Hery Hermansyah. M. Eng	-Fiting	

Panitia Penguji:

1. Prof. Dr. Ir. *Roekmijati Widaningroem Soemantojo*, Msi. *Ketua*
Guru Besar Tetap Fakultas Teknik
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