

Sintesis Fotokatalis Lapis Tipis TiO₂/SiO₂ untuk Fotodegradasi Pestisida Diazinon

Novita Andarini dan Yasinta Sarosa

Jurusan Kimia Fakultas matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Jember

ABSTRAK

Telah dilakukan fotodegradasi pestisida diazinon dengan fotokatalis TiO₂ yang telah dimodifikasi. TiO₂ dimodifikasi untuk meningkatkan luas permukaannya serta penambahan material pendukung SiO₂ dengan binder/perekat colloidal silika dan dibentuk menjadi lapis tipis. Fotokatalis lapis tipis TiO₂/SiO₂ dibuat dengan mengimmobilisasi TiO₂ hasil modifikasi (TNP) dengan SiO₂ dengan binder colloidal silika yang dilapiskan tipis pada kaca dengan perbandingan 3 ; 2 : 20. Optimasi pembuatan Lapis Tipis dilakukan dengan bervariasi waktu hidrothermal sintesis TNP yaitu 6 dan 10 jam. Proses fotodegradasi diazinon dilakukan dalam sistem batch dalam reaktor tertutup yang dilengkapi dengan lampu UV dengan variasi lama fotodegradasi yaitu 0, 30, 60 90 dan 120 menit. Konsentrasi pestisida diazinon akhir yang tidak terdegradasi ditentukan dengan spektrofotometer UV-VIS. Hasil penelitian menunjukkan bahwa fotokatalis lapis tipis TiO₂/SiO₂ yang optimum mendegradasi diazinon adalah lapis tipis yang dibuat dari TiO₂ yang dihidrothermal 10 jam. Hasil optimasi lama fotodegradasi diazinon dengan fotokatalis lapis tipis TiO₂/SiO₂ adalah 60 menit

Kata Kunci : TiO₂, hidrothermal, fotodegradasi, diazinon

PENDAHULUAN

Peningkatan jumlah penduduk di Indonesia menyebabkan peningkatan kebutuhan pangan yang harus diimbangi dengan peningkatan produksi pangan untuk menjamin kebutuhan gizi masyarakat. Salah satu cara untuk meningkatkan produksi pangan masyarakat yaitu dengan meningkatkan produksi pertanian. Upaya peningkatan produksi pertanian salah satunya dengan menggunakan pestisida organik sintetis sebagai cara mengendalikan hama. Penggunaan pestisida secara kuantitatif dan kualitatif selalu meningkat seiring dengan peningkatan produksi pertanian.

Pengendalian hama yang menyerang tanaman dilakukan dengan cara penyemprotan pestisida pada tanaman sehingga pestisida akan tertinggal pada tanaman yang kemudian akan terbilas oleh air dan mengalir ke atas tanah maupun sungai atau periran yang lain. Penggunaan pestisida yang intensif dapat menyebabkan penyebaran pestisida di lingkungan yang semakin luas dengan konsentrasi yang tinggi. Hal ini berakibat pada terjadinya pencemaran lingkungan oleh pestisida yang beracun dan berbahaya. Selain itu juga dapat menyebabkan kerusakan lingkungan dan jika manusia bersentuhan dapat mengalami iritasi pada kulit, jika dikonsumsi melalui makanan dan minuman dapat menyebabkan keracunan sampai kematian.

Pestisida organik sintetis yang umum digunakan petani dan produksinya berlanjut hingga saat ini adalah jenis pestisida organofosfat seperti diazinon. Dari segi lingkungan, ketidakstabilan senyawa organofosfat seperti diazinon menyebabkan persisten dari senyawa ini lebih rendah daripada organoklorin, sehingga dalam hal penggunaan secara bertahap pestisida organoklorin

akan tergantikan oleh pestisida organofosfat. Walaupun demikian, menurut Sastroutomo (dalam Zulkarnain, 2010) senyawa organofosfat ini lebih beracun terhadap hewan bertulangbelakang jika dibandingkan senyawa organoklorin dan dengan konsentrasi yang kecil mampu menyebabkan kematian.

Melihat dampak negatif dari penggunaan pestisida maka harus dilakukan upaya penanganan pencemaran residu pestisida yaitu peruraian residu pestisida dengan bantuan katalis TiO₂ dan sinar UV. Dengan metode fotodegradasi ini, pestisida akan terurai menjadi komponen-komponen yang lebih sederhana dan aman bagi lingkungan (Gunlazuardi, 2001).

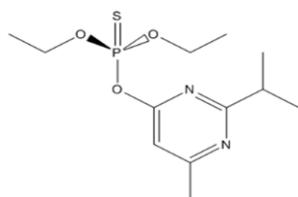
Pada perkembangan awal TiO₂ digunakan sebagai fotokatalis dalam sistem suspensi yang menghasilkan proses fotokatalitik yang tidak dibatasi oleh transfer massa. Sistem suspensi memiliki beberapa kelemahan yaitu terjadi pemisahan partikel TiO₂ dengan larutan yang telah digunakan memerlukan waktu yang cukup lama, dayatebus UV yang terbatas karena absorpsi yang kuat oleh TiO₂, dan spesi organik terlarut. Beberapa faktor tersebut memicu penelitian mengenai proses fotokatalitik dengan sistem lapis tipis TiO₂. TiO₂ dapat diimmobilisasi dengan material pendukung seperti fiber, gelas, silika, dan plat titanium (Nurdin, 2009). Silika cukup dipertimbangkan sebagai material pendukung karena memiliki kemampuan adsorpsi yang tinggi dan harganya relatif murah. Selain menambahkan silika, TiO₂ disintesis menjadi TiO₂ nanopartikel untuk mendapatkan TiO₂ dengan luas permukaan lebih tinggi sehingga diharapkan dapat meningkatkan aktivitas fotodegradasinya. Immobilisasi TiO₂ oleh silika gel dapat dilakukan dengan menggunakan colloidal silika

sebagai binder (perekat). Penggunaan colloidal silika sebagai perekat cukup efektif, hal ini dikarenakan daya rekat yang dimiliki oleh colloidal silika cukup tinggi dalam campuran silika gel. Immobilisasi TiO₂ oleh silika gel untuk fotodegradasi senyawa organik seperti zat warna, senyawa fenolik sudah banyak dikaji (Nur Fauziah dkk, 2008; Radhyah dkk, 2009; Wong dkk, 2011; Stangar dkk, 2012; Klankaw dkk, 2012), namun belum banyak diuji untuk fotodegradasi pestisida diazinon.

Pestisida adalah substansi kimia dan bahan lain serta jasad renik dan virus yang digunakan untuk mengendalikan berbagai hama. Pestisida juga diartikan sebagai substansi kimia dan bahan lain yang mengatur dan atau menstimulir pertumbuhan tanaman atau bagian-bagian tanaman. Sesuai konsep Pengendalian Hama Terpadu (PHT), penggunaan pestisida ditujukan bukan untuk memberantas atau membunuh hama, namun lebih dititikberatkan untuk mengendalikan hama sedemikian rupa hingga berada dibawah batas ambang ekonomi atau ambang kendali.

Organofosfat adalah insektisida yang paling toksik di antara jenis pestisida lainnya dan sering menyebabkan keracunan pada manusia. Bila tertelan, meskipun sedikit dapat menyebabkan kematian pada manusia (Zulkarnain, 2010). Pestisida yang termasuk ke dalam golongan organofosfat antara lain: etion, demeton metil, azinofosmetil, klorifos, diklorovos, dimetoat, disulfoton, palation, malation, paration, diazinon, klorpirifos. Diantara pestisida organofosfat yang umum dipakai oleh petani di Indonesia adalah diazinon. Diazinon mulai dikenal oleh petani Indonesia sejak 1970-an yaitu pada saat program intensifikasi pertanian diperkenalkan di Indonesia (Indraningsih dan Sani, 2004)

Diazinon merupakan insektisida yang sangat efektif digunakan untuk memberantas dan membasmi, ataupun mengendalikan hama-hama tanaman seperti kutu daun, lalat, wereng, kumbang penggerek padi, dan sebagainya. Diazinon umumnya digunakan pada tanaman buah, padi, tebu, jagung, tembakau dan tanaman hortikultura. Insektisida dengan bahan aktif diazinon mempunyai nama dagang yang beragam diantaranya : basazinon 45 EC, basminon 60 EC, basudin 60 EC, basudin 10 G, brantasan 450 EC, diazinon 60 EC, sidazinon 600 EC, dazzel, nucidol, agrostar 600 EC, gardentox, kayazol, knox out, spectracide dan prozinon 600 EC (Barabas, *et al.*, 1998). Diazinon memiliki struktur seperti pada Gambar 1.



Gambar 1. Diazinon

Diazinon sangat *mobile* pada tanah dengan kandungan bahan organik rendah sampai sedang, dan *immobile* pada kandungan bahan organik tinggi. Koefisien partisi oktanol air mengindikasikan diazinon bias diakumulasi secara biologis dalam organisme, dan ini telah dijumpai pada ikan pada konsentrasi maksimum 300-360 kali konsentrasi di air. Volatilitas diazinon adalah 2,4 mg m⁻³ pada 20°C dan 18,6 mg m⁻³ pada 40°C. Diazinon mempunyai waktu paruh (*half-life*) 30 hari dan koefisien serap oleh tanah =1,000 E (Smith *et al.*, 2007).

Fotokatalis TiO₂ dapat berfungsi sebagai fotokatalis yaitu mempercepat reaksi oksidasi-reduksi yang diinduksi oleh cahaya (fotooksidasi-reduksi). Hal ini karena TiO₂ mempunyai struktur semikonduktor yaitu struktur elektronik yang dikarakterisasi oleh pita valensi (*vb*) yang terisi elektron dan pita konduksi (*cb*) yang kosong. Pita konduksi memiliki energi lebih tinggi daripada pita valensi dan perbedaan energi (selisih energi) antara kedua pita disebut energi celah pita atau *band gap energy* (Eg) sebesar 2-3,5 eV (Hoffmann, *et al.*, 1995).

Penggunaan fotokatalis TiO₂ pada saat ini banyak digunakan dalam bentuk lapisan tipis, yaitu dengan mengimmobilisasi TiO₂ pada berbagai material pendukung diantaranya fiber, gelas silika, dan pelat titanium (Nurdin, 2009). Silika merupakan material pendukung yang umum digunakan karena memiliki luas permukaan yang tinggi, daya adsorpsi yang tinggi, tidak toksik dan relatif murah. Immobilisasi TiO₂ oleh SiO₂ menggunakan perekat colloidal silika adalah pilihan yang tepat karena ramah lingkungan, metodenya sederhana dan murah.

Penelitian Wang dkk (2011), fotokatalis TiO₂ nanotube yang diimmobilisasi oleh SiO₂ dengan perekat colloidal silika sangat efektif dalam mendegradasi fenol. Berdasarkan penelitian tersebut, fotokatalis yang paling baik dalam mendegradasi fenol adalah fotokatalis yang memiliki perbandingan antara TiO₂, silika gel dan colloidal silika sebesar 3 : 2 : 20.

METODE PENELITIAN

Bahan-bahan yang digunakan dalam penelitian ini adalah pestisida organofosfat hasil produksi PT. Petrokimia Kayaku yaitu Diazinon 600 EC, TiO₂ Merck, silika gel, colloidal silika, NaOH (Merck), HCl 37% (Merck), NaH₂PO₄.2H₂O (Merck), Na₂HPO₄.2H₂O (Merck), aluminum foil, tissue, plastic bening, dan akuades.

Peralatan yang digunakan dalam penelitian ini adalah pipet volume, pipet tetes, pipet mohr, pipet mikro, pengaduk, spatula, timbangan analitik, botol semprot, penangas listrik, *teflon-lined autoclave*, furnace, beaker glass, desikator, oven, stirrer (pengaduk magnetik), sejumlah kaca ukuran 4x4 cm, kaca arloji, labu ukur, corong kaca, gelas ukur, satu set alat reactor fotokatalis, pH meter, BET dan spektrofotometer UV-Vis U-1800 Hitachi.

Modifikasi TiO₂ (TNP)

Sebanyak 2,5 gram TiO₂ dengan struktur anatase dilarutkan dalam 75 mL NaOH 9 M dalam 100 mL teflon-lined, kemudian distirer selama 15 menit. Suspensi yang dihasilkan dimasukkan kedalam *autoclave* kemudian dimasukkan kedalam oven. Proses hidrotermal dilakukan pada suhu 150 °C selama 10 jam. Setelah itu, *autoclave* dikeluarkan dari oven dan didinginkan sampai suhu ruang. Hasil yang diperoleh disaring dan dicuci berkali – kali dengan 0,1 M HCl dan akuades sampai dicapai pH 7. Proses pencucian dilakukan dengan melarutkan endapan yang diperoleh kedalam *beaker glass* berisi larutan 0,1 M HCl dan diaduk menggunakan *magnetic stirrer*, kemudian diukur pH larutan hingga mencapai pH 7. Endapan yang dihasilkan dikeringkan dalam oven pada suhu 130°C selama 8 jam. Hasil yang diperoleh adalah TNP. Selanjutnya TNP 1 dikarakterisasi dengan BET untuk mengetahui luas permukaan fotokatalis TNP (Tsai dan Teng, 2004).

Preparasi Colloidal Silika

Preparasi colloidal silika sebagai perekat dilakukan dengan melarutkan 1 gram SiO₂ ke dalam 4 ml larutan NaOH 1 M. Selanjutnya dilakukan pemanasan hingga mendidih disertai pengadukan oleh stirrer magnetic selama 120 menit. Selanjutnya akhir sampel disaring dan filtrat yang mengandung silika ditampung. Langkah terakhir adalah mengendapkan silika yaitu menambahkan larutan HCl 1 M ke dalam filtrat secara bertahap hingga pembentukan endapan silika berhenti (pada rentang pH 6,5 - 7). (Kammath dan Proctor, 1998)

Immobilisasi TNP/silika gel

Sampel ITiO₂ *nanotube* yang siap digunakan selanjutnya akan dilakukan immobilisasi ke dalam matriks silika gel dan colloidal silika sebagai *binder*. Pada proses immobilisasi, perbandingan massa jumlah TiO₂ *nanotube* : silika gel : colloidal silika adalah 3 : 2 : 20. Selanjutnya fotokatalis yang tersedia kemudian distirer selama 15 menit. Hasil yang berupa sol gel kemudian dilapiskan di atas lempengan kaca 4x4 cm yang tersedia.

Fotodegradasi diazinon dengan Fotokatalis TiO₂/SiO₂

Dimasukkan 25 mL larutan diazinon 200 ppm kedalam erlenmeyer 50 mL kemudian ditambahkan film lapis tipis sebanyak 5 mg. Bagian atas erlenmeyer yang sudah berisi campuran tersebut ditutup dengan plastik bening dan kemudian disinari sinar UV dari reaktor dalam keadaan reaktor tertutup dengan variasi lama penyinaran 0, 30, 60, 90, dan 120 menit. Dilakukan pengadukan yang samapada setiap variasi menggunakan *stirrer* selama penyinaran. Larutan setelah foto degradasi difiltrasi di dalam kotak gelap. Filtrat yang diperoleh disimpan dalam kotak gelap yang berbeda dengan wadah botol gelap. Larutan tersebut dianalisis dengan spektrofotometer UV untuk mengetahui konsentrasi diazinon yang tereduksi dengan 3 kali pengulangan untuk masing-masing variasi lama penyinaran.

Analisis Data

Penentuan Konsentrasi Diazinon Tersisa

Dari kurva kalibrasi yang dihasilkan pada saat uji aktivitas akan didapatkan suatu persamaan yaitu $y = ax + b$. x diganti dengan C_t . Persamaan tersebut dapat digunakan untuk mengetahui konsentrasi Diazinon 600 EC yang tersisa.

$$\text{konstr. akhir diazinon } (C_t) = \frac{y - b}{a}$$

Persentase Kemampuan Fotokatalis Pendegradasi Diazinon

Penentuan persentase kemampuan fotokatalis dalam mendegradasi senyawa diazinon dapat ditentukan menggunakan persamaan :

$$\% \text{ Degradasi} = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100\%$$

Keterangan:

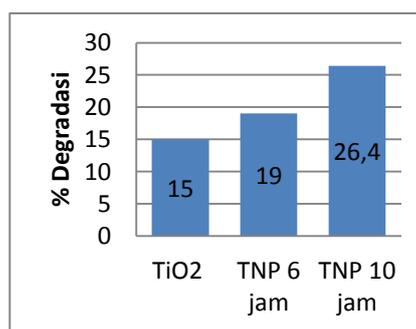
C_0 = Konsentrasi awal larutan diazinon (ppm)

C_t = Konsentrasi larutan diazinon hasil foto degradasi (ppm)

HASIL DAN PEMBAHASAN

Modifikasi TiO₂

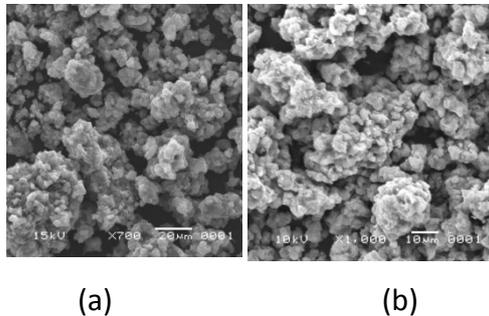
Proses modifikasi TiO₂ menjadi TNP pada penelitian ini dilakukan dengan metode hidrotermal dengan suhu hidrotermal 150° dan waktu hidrotermal 6 jam dan 10 jam. Hasil sintesis TiO₂ nanopartikel kemudian diuji aktivitas fotodegradasinya pada diazinon. Hasil aktivitas fotodegradasinya dibandingkan dengan aktivitas fotodegradasi TiO₂ awal dapat dilihat pada gambar 2.



Gambar 2. Persen degradasi diazinon dengan fotokatalis TiO₂

Sebagaimana yang tampak pada gambar 2 bahwa fotokatalis TiO₂ aktivitas fotodegradasinya meningkat dengan perlakuan hidrotermal. Selanjutnya fotokatalis yang mempunyai aktivitas fotodegradasi tertinggi ini yaitu TNP yang disintesis selama 10 jam dikarakterisasi dengan SEM dan BET. Hasil SEM TNP 10 jam dapat dilihat pada gambar 3 dan dari data BET diketahui luas

permukaan TNP sebesar 77,216 m²/g untuk yang meningkat hampir sembilan kali lipat dibandingkan dengan luas permukaan TiO₂ awal yaitu sebesar 8,907 m²/g.

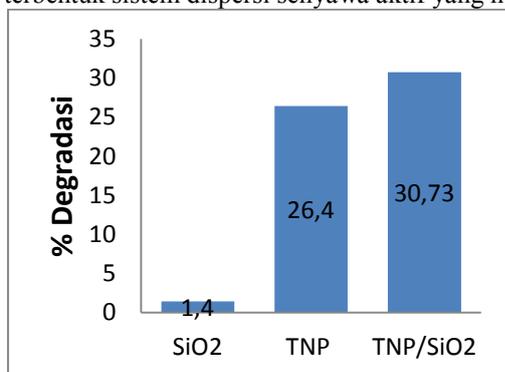


Gambar 3. Hasil karakterisasi TiO₂ (TNP 10 jam) dengan SEM (a) Perbesaran 700X (b) Perbesaran 1000 X

Immobilisasi TNP oleh SiO₂

TiO₂ nanopartikel hasil hidrotermal 10 jam diimmobilisasi oleh SiO₂ dengan perekat colloidal silika yang dilapiskan tipis di atas lempengan kaca dengan perbandingan antara TNP : SiO₂ : colloidal silika adalah 3 : 2 : 20. Lapis tipis TiO₂/ SiO₂ yang telah dibuat kemudian diuji aktivitas fotodegradasinya dengan variasi waktu fotodegradasi dengan pH sistem 7. Hasil fotodegradasi lapis tipis TiO₂/SiO₂ menunjukkan peningkatan jika dibandingkan dengan TiO₂ serbuk seperti dapat dilihat pada gambar 4

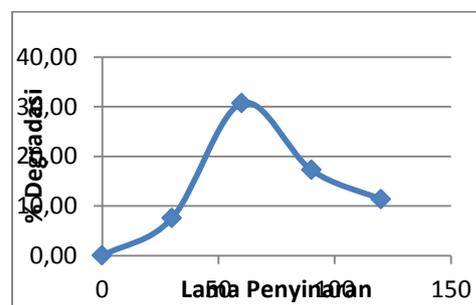
Peningkatan aktivitas fotodegradasi oleh fotokatalis tersebut dapat diduga akibat peningkatan luas permukaan fotokatalis. Aktivitas fotodegradasi katalis oleh TNP dibandingkan dengan TiO₂ awal terjadi peningkatan yang cukup besar karena terjadi peningkatan luas permukaan hampir sembilan kali lipat. Peningkatan aktivitas katalis lapis tipis diduga akibat adanya material pendukung dalam hal ini SiO₂ pada fotokatalis yang dapat meningkatkan luas permukaan katalis dan mendistribusikan senyawa aktif ke pori-pori permukaan bahan penyangga secara merata sehingga terbentuk sistem dispersi senyawa aktif yang homogen.



Gambar 4. Persen degradasi diazinon dengan SiO₂, TNP, TNP/SiO₂

Optimasi Waktu Fotodegradasi

Hasil optimasi waktu degradasi atau lama penyinaran dapat dilihat pada gambar 5. Berdasarkan gambar 5 dapat dilihat bahwa waktu efektif fotodegradasi adalah 60 menit. Fenomena yang terjadi bahwa semakin lama waktu penyinaran maka semakin besar persen degradasinya namun menurun lagi ketika disinari lebih lama lagi. Hal ini menurut Ghazali, *et al* (2012) kecenderungan menurun dapat disebabkan karena terjadinya reaksi terminasi radikal bebas yang membentuk senyawa baru sehingga mempengaruhi proses degradasi senyawa diazinon



Gambar 5. Kurva variasi lama penyinaran

KESIMPULAN

Fotokatalis lapis tipis TiO₂/SiO₂ mempunyai aktivitas fotokatalitik yang optimum pada lapis tipis TiO₂ dengan TiO₂ yang dihidrotermal selama 10 jam (TNP 10 jam) dan waktu efektif untuk mendegradasi diazinon dengan fotokatalis lapis tipis TiO₂/SiO₂ adalah 60 menit

UCAPAN TERIMAKASIH

Kami ucapkan terima kasih kepada LEMLIT UNEJ yang mendanai penelitian ini dengan dana Hibah Pembinaan pada tahun 2014

DAFTAR PUSTAKA

- Anpo, M. & Kamat, P. V. 2010. Environmentally Benign Photocatalyst Application of Titanium Oxide-based Materials. New York : Springer Science.
- Barabas, K., Gyorgyi, S., dan Albert. 1998. Environmental Aspects : Diazinon- Physiological Effect : Diazinon. New York : World Health Organization.
- Gunlazuardi, J. 2001. Fotokatalisis pada Permukaan TiO₂ Aspek Fundamental dan Aplikasinya. Seminar Nasional Kimia Fisika II Jurusan Kimia. Jakarta: FMIPA Universitas Indonesia.

- Hoffmann., Martin, Choi, dan Bahnemann. 1995. Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis Chem Rev., 95, 66-96.
- Kammath, S. R. & Proctor, A. 1998. Silika from Rice Hull Ash : Preparation and Characterization. Cereal Chemistry, Vol.75(4): 484-487.
- Kanklaw, P. Et all, 2012, The Hybrid Photocatalyst of TiO₂-SiO₂ Film Prepared from Rice Huck Silica, elsevier, : Superlattice and Microstructure 51, hal 343-352
- Linsebigler, A. L., Lu, Guangquan, dan Yates, J. T Jr. 1995, Photocatalysis on TiO₂ Surfaces: Principles, Mechanism, and Selected Result, Chem. Vol.95: 735-758.
- Nurdin, M. 2009. Aktivitas Fotokatalitik Lapis Tipis Titanium Dioksida Nanopartikel pada Degradasi Polutan Organik Congo Red. Kendari :*Jurnal Teknologi Pengelolaan Limbah*
- Fauziah, Nur, Zuhairi, Ahmad, Rahman, Abdul, 2008, Development of supported TiO₂ Photocatalyst Based Adsoegradation of Phenol Conference on Environment
- Oudenhoven, J., Scheijen, F., and Wolffs, M. 2004. "Fundamentals of Photocatalytic Water Splitting by Visible Light". Tidak Diterbitkan. Review. Eindhoven: Faculteit Scheik Oudenhoven, J., Scheijen, F., and Wolffs, M. 2004. "Fundamentals of Photocatalytic Wundige Tecnologie Technische Universslatelt Eindhoven.
- Pohan, N. 2004. Pestisida dan Pencemarannya. Medan :Universitas Sumatera Utara.
- Stranger, U.V et all, 2012, Solution-derived Photocatalytic Films for Environmenmetal Cleaning Applications, IOP Conference Series : Material Science and Engineering 30, IOP Publishing
- Smith, Cooper, Lizotte, Locke, dan Knight. 2007. Pesticides in Lake Water in the Beasley Lake watershed. New York :*Int J Ecol Environ Sci* Vol.33: 61-71.
- Wong, C. L., Tan, Y. N., Rahman, A., 2011, Photocatalytic Degradation of Phenol Using Immobilized TiO₂ Nanotube Photocatalysts. *Journal Of Nanotechnology*, Vol. 2011, Hindawi Publishing Corporation