



Hak Cipta Dilindungi Undang-Undang

1. Dilarang mengutip sebagian atau seluruh karya tulis ini tanpa mencantumkan dan menyebutkan sumber:
 - a. Pengutipan hanya untuk kepentingan pendidikan, penelitian, penulisan karya ilmiah, penyusunan laporan, penulisan kritik atau tinjauan suatu masalah.
 - b. Pengutipan tidak merugikan kepentingan yang wajar Unand.
2. Dilarang mengumumkan dan memperbanyak sebagian atau seluruh karya tulis ini dalam bentuk apapun tanpa izin Unand.

**PENGGUNAAN SnO₂ DAN TiO₂ ANATASE SEBAGAI KATALIS
DEGRADASI CARBARYL SECARA OZONOLISIS SERTA
PENDETEKSIANNYA MENGGUNAKAN SPEKTROFOTOMETER
UV-VIS DAN HPLC**

SKRIPSI



**SANDRA TRI JULI FENDRI
07 132 068**

**JURUSAN KIMIA
FAKULTAS MATEMATIKA DAN ILMU PENGETAHUAN ALAM
UNIVERSITAS ANDALAS
PADANG 2011**

KATA PENGANTAR.



Segala puji bagi Allah SWT yang telah melimpahkan segala rahmat dan hidayah-Nya sehingga dengan kerja keras penulis dapat menyelesaikan penelitian dan penyusunan skripsi yang berjudul **“Penggunaan SnO₂ dan TiO₂-anatase Sebagai Katalis Degradasi *Carbaryl* Secara Ozonolisis serta Pendeteksiannya Menggunakan Spektrofotometer UV-Vis dan HPLC”**. Penyusunan skripsi ini merupakan suatu syarat untuk memperoleh gelar Sarjana Sains (Strata 1) pada Jurusan Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Andalas. Dalam pelaksanaan penelitian maupun penyusunan skripsi ini penulis mendapatkan banyak masukan, bantuan dan bimbingan dari berbagai pihak yang sangat bermanfaat baik secara langsung maupun tidak langsung. Oleh karena itu, pada kesempatan ini penulis ingin menyampaikan terima kasih kepada Ibu Prof. Dr. Safni, M.Eng sebagai pembimbing I dan Bapak Prof. Dr. Hamzar Suyani, M.Sc sebagai pembimbing II. Kemudian penulis juga memberikan terima kasih kepada:

1. Kedua orang tua yang telah memberikan dukungan yang tiada batasnya baik moril, maupun materil.
2. Bapak Dr. Adlis Santoni sebagai Ketua Jurusan Kimia dan Bapak Dr. Mai Efdi sebagai Koordinator Pendidikan Jurusan Kimia FMIPA UNAND.
3. Ibu Yefrida, M.Si sebagai Pembimbing Akademik yang telah memberikan bimbingan, arahan serta dukungan selama penulis menempuh pendidikan di Jurusan Kimia FMIPA UNAND
4. Bapak-bapak dan Ibu-ibu dosen Jurusan Kimia yang telah memberikan ilmu dan pengetahuan bagi penulis
5. Bapak-Bapak dan Ibu-ibu pegawai tata usaha Jurusan Kimia yang telah membantu urusan administrasi dan kelengkapan selama ini.
6. Semua analis di laboratorium Kimia FMIPA yang telah mendukung kelancaran penelitian.

DAFTAR ISI

LEMBAR PENGESAHAN	i
KATA PENGANTAR	iv
ABSTRAK	vi
ABSTRACT	vi
DAFTAR ISI	viii
DAFTAR GAMBAR	x
DAFTAR TABEL	xi
DAFTAR LAMPIRAN	xii
BAB I. PENDAHULUAN	1
1.1 Latar Belakang.....	1
1.2 Perumusan masalah.....	3
1.3 Tujuan Penelitian.....	3
1.4 Manfaat Penelitian.....	3
BAB II. TINJAUAN PUSTAKA	1
2.1 <i>Carbaryl</i>	4
2.2 Ozonolisis.....	7
2.3 Timah Dioksida.....	8
2.4 Titanium Dioksida.....	7
2.5 Spektrofotometer UV-Vis.....	10
2.6 HPLC.....	11
BAB III. METODELOGI PENELITIAN	15
3.1 Tempat dan Waktu Penelitian.....	15
3.2 Alat dan Bahan.....	13
3.2.1 Alat.....	15
3.2.2 Bahan.....	15
3.3 Prosedur Kerja.....	15
3.3.1 Pembuatan Variasi Pelarut.....	15
3.3.2 Pembuatan Larutan <i>Carbaryl</i> 100mg/L.....	16
3.3.3 Pengukuran Spektrum Serapan <i>Carbaryl</i>	16
3.3.4 Pengaruh Waktu Ozonolisis terhadap persen degradasi.....	16

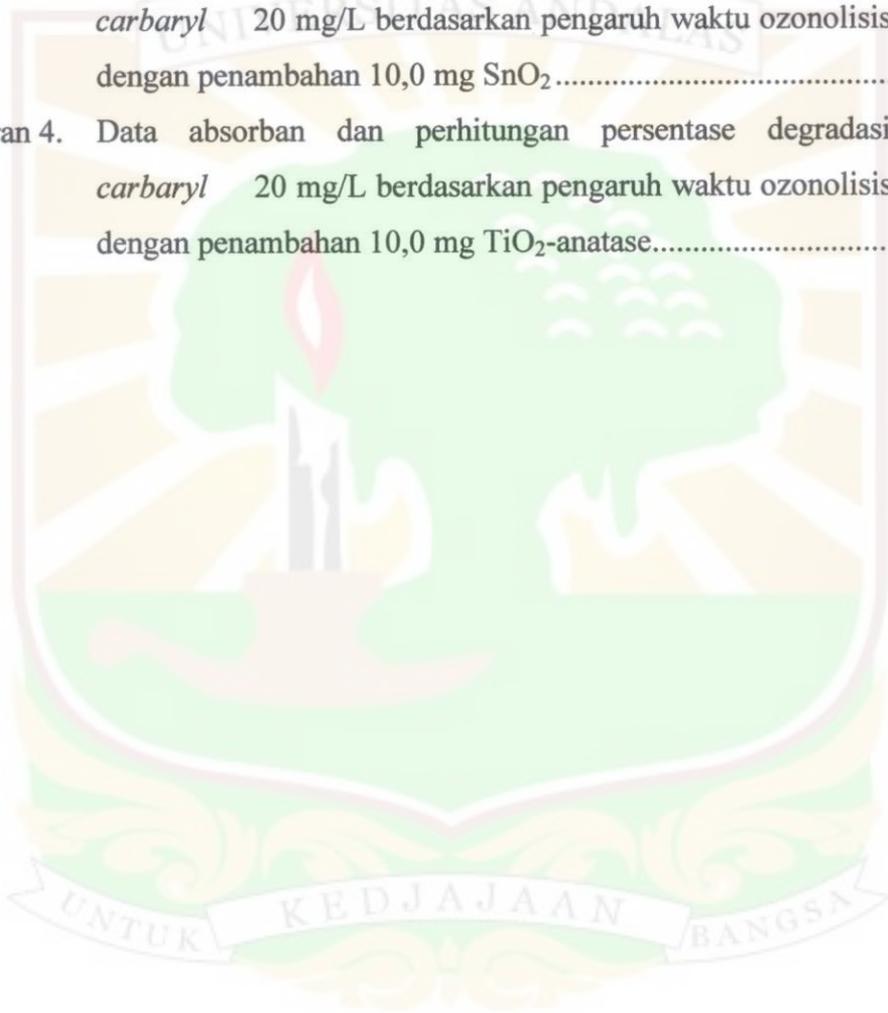
3.3.5 Pengaruh Waktu Ozonolisis terhadap persen degradasi dengan penambahan SnO ₂	16
3.3.6 Pengaruh Waktu Ozonolisis terhadap persen degradasi dengan penambahan TiO ₂ -anatase.....	16
3.3.7 Pengukuran Spektrum Serapan Setelah Ozonolisis	17
3.3.8 Analisis Hasil Degradasi Senyawa <i>Carbaryl</i> Menggunakan HPLC....	17
BAB IV HASIL DAN PEMBAHASAN.....	18
4.1 Pembuatan Variasi pelarut Etanol : Aquades.....	18
4.2 Pengukuran Spektrum Serapan <i>Carbaryl</i>	19
4.3 Pengaruh Waktu Ozonolisis Terhadap Presentase Degradasi <i>Carbaryl</i> ...	20
4.4 Pengaruh Waktu Ozonolisis terhadap persen degradasi dengan penambahan SnO ₂	21
4.5 Pengaruh Waktu Ozonolisis terhadap persen degradasi dengan penambahan TiO ₂ -anatase.....	22
4.6 Efektifitas Waktu Ozonolisis Tanpa Penambahan Katalis, Dengan Penambahan Katalis SnO ₂ dan TiO ₂ -anatase Dalam Mendegradasi Senyawa <i>Carbaryl</i>	23
4.7 Pengukuran Spektrum Serapan <i>Carbaryl</i> setelah ozonolisis	26
4.8 Analisis Hasil Degradasi <i>Carbaryl</i> Secara Ozonolisis dengan menggunakan HPLC	27
BAB V. KESIMPULAN DAN SARAN	30
5.1 Kesimpulan.....	30
5.2 Saran.....	30
DAFTAR PUSTAKA	31
LAMPIRAN	33

DAFTAR GAMBAR

Gambar 1.	Struktur <i>Carbaryl</i>	4
Gambar 2.	Tahapan degradasi senyawa <i>Carbaryl</i>	5
Gambar 3.	Reaksi degradasi menggunakan ozon.....	6
Gambar 4.	Struktur kristal SnO ₂	8
Gambar 5.	Struktur kristal TiO ₂	9
Gambar 6.	Skema alat HPLC secara umum	12
Gambar 7.	Spektrum serapan <i>Carbaryl</i> dalam Pelarut Etanol : Akuades Pada variasi konsentrasi a) 10 ppm b) 20 ppm c) 30 ppm d) 40 ppm e) 50 ppm.....	19
Gambar 8.	Kurva kalibrasi standar <i>Carbaryl</i>	20
Gambar 9.	Pengaruh waktu ozonolisis terhadap persen degradasi <i>Carbaryl</i> 20 mg/L(waktu 15, 30, 45, 60, 75, 90 menit).....	21
Gambar 10.	Pengaruh waktu ozonolisis terhadap presentase degradasi <i>carbaryl</i> dengan penambahan katalis SnO ₂ , [<i>Carbaryl</i>] 20 mg/L, SnO ₂ 0 dan 10 mg	22
Gambar 11.	Pengaruh waktu ozonolisis terhadap presentase degradasi <i>carbaryl</i> dengan penambahan katalis TiO ₂ -anatase , [<i>Carbaryl</i>] 20 mg/L, TiO ₂ -anatase 0 dan 10 mg.....	23
Gambar 12.	Pengaruh waktu ozonolisis terhadap persen degradasi <i>carbaryl</i> 20 mg/L. a) tanpa penambahan katalis, b) Dengan penambahan katalis SnO ₂ , c) dengan penambahan katalis TiO ₂ -anatase	24
Gambar 13.	Spektrum serapan <i>carbaryl</i> pada waktu optimum dengan spektrofotometer UV-Vis. a) awal b) dengan penambahan SnO ₂ c) dengan penambahan TiO ₂ -anatase	26
Gambar 14.	Hasil Pengukuran <i>Carbaryl</i> Pada Waktu Optimum dengan HPLC. a) awal, b) setelah penambahan SnO ₂ , c) setelah penambahan TiO ₂ -anatase	28

DAFTAR LAMPIRAN

Lampiran 1.	Perhitungan penentuan absorbtivitas Molar (ϵ).....	33
Lampiran 2.	Data absorban dan perhitungan persentase degradasi <i>carbaryl</i> 20 mg/L berdasarkan pengaruh waktu ozonolisis.....	35
Lampiran 3.	Data absorban dan perhitungan persentase degradasi <i>carbaryl</i> 20 mg/L berdasarkan pengaruh waktu ozonolisis dengan penambahan 10,0 mg SnO ₂	37
Lampiran 4.	Data absorban dan perhitungan persentase degradasi <i>carbaryl</i> 20 mg/L berdasarkan pengaruh waktu ozonolisis dengan penambahan 10,0 mg TiO ₂ -anatase.....	39



BAB I

PENDAHULUAN

1.1 Latar Belakang

Perkembangan yang pesat dibidang Ilmu pengetahuan dan teknologi pada saat sekarang ini telah memacu manusia untuk dapat memenuhi segala kebutuhan hidup dalam upaya mencapai suatu keselamatan, jaminan, dan kualitas hidup yang tinggi. Akan tetapi timbul berbagai permasalahan lingkungan akibat aktivitas manusia dalam upaya pemenuhan kebutuhannya, salah satunya adalah meluasnya penggunaan pestisida yang dapat menimbulkan dampak negatif baik langsung maupun tidak langsung bagi kesehatan manusia dan lingkungan di sekitarnya.

Pestisida merupakan salah satu hasil teknologi modern yang mempunyai peranan penting dalam peningkatan kesejahteraan rakyat. Penggunaan pestisida perlu dikelola sedemikian rupa, sehingga manfaatnya dapat dioptimalkan dan efek samping yang membahayakan dapat ditekan sekecil mungkin.

Berdasarkan Peraturan Pemerintah No 7 tahun 1973 yang dimaksud dengan pestisida adalah semua zat kimia dan bahan lain serta jasad renik dan virus yang digunakan untuk memberantas atau mencegah hama dan penyakit yang merusak tanaman atau hasil pertanian, memberantas gulma, membunuh atau mengendalikan berbagai hama yang dianggap merugikan atau penyakit yang merusak bagian tanaman atau hasil pertanian. Untuk itu penggunaan pestisida yang tidak bijaksana, jelas akan menimbulkan efek samping bagi kesehatan manusia, sumber daya hayati dan lingkungan pada umumnya¹.

Penggunaan senyawa organik sintetik memberikan dampak yang negatif terhadap pencemaran lingkungan. Pencemaran senyawa organik baik itu *biodegradable* maupun *non-biodegradable* mempunyai sifat racun, apalagi senyawa *non-biodegradable* yang bersifat karsinogen. Senyawa organik *non-biodegradable* yang berasal dari limbah budidaya pertanian adalah herbisida, insektisida, fungisida dan rodentisida.

Carbaryl merupakan bahan aktif yang terkandung dalam salah satu jenis insektisida yang dijual dengan merek dagang Sevin 85 S. Senyawa ini digunakan untuk mengendalikan hama pada tanaman kacang tanah, jagung, kapas, kedelai, kelapa, kelapa sawit, kopi, teh, tebu, lada dan tembakau. Luasnya penggunaan senyawa *Carbaryl* dibidang pertanian akan menyebabkan semakin banyaknya residu senyawa ini yang terakumulasi di lingkungan.

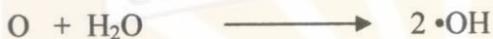
Pengolahan limbah dengan metoda konvensional telah dilakukan dengan cara klorinasi, pengendapan, dan penyerapan oleh karbon aktif, kemudian lumpur atau *sludge* yang terbentuk dibakar atau diproses secara mikrobiologi. Pembakaran *sludge* akan mengakibatkan terbentuknya senyawa klorosida dan karbon dioksida, sedangkan penggunaan karbon aktif hanya menyerap pencemar organik yang bersifat non-polar dengan berat molekul rendah, sedangkan untuk senyawa non polar dengan berat molekul tinggi tidak tereliminasi. Proses mikrobiologi hanya dapat menguraikan senyawa *biodegradable*, sedangkan senyawa *non-biodegradable* tetap berada dalam *sludge* yang akan kembali ke lingkungan, akibatnya terjadi akumulasi senyawa tersebut di alam¹. Hal ini menjelaskan bahwa pemurnian air limbah dengan metoda konvensional hanyalah merupakan penanganan sementara karena tidak merombak kontaminan tetapi hanya merubahnya dari satu bentuk ke bentuk lain. Oleh karena itu perlu dicari metoda alternatif lain yang efektif untuk menguraikan limbah tersebut.

Ozonolisis merupakan suatu metoda degradasi senyawa organik dengan menggunakan ozon (O_3), dimana terjadi pemutusan antara $C=C$ sehingga menghasilkan ikatan rangkap $C=O$ ². Hasil dari degradasi ini tergantung pada jenis ikatan rangkap yang teroksidasi dan kondisi perlakuan. Dalam fasa air, ozon dapat diuraikan oleh ion hidroksida, OH^- , atau basa konjugasi dari H_2O_2 (HO_2^-) menjadi radikal HO_2 dan OH yang dapat membantu proses degradasi senyawa organik dalam pestisida³.

Kajian sekarang yang berkembang saat ini adalah penggunaan TiO_2 untuk mendegradasi senyawa organik dalam limbah cair. TiO_2 -anatase merupakan katalis yang efektif digunakan untuk mendegradasi senyawa-senyawa organik toksik. Hal ini terbukti dari beberapa penelitian seperti rhodamin B terdegradasi 90 % dengan



Gabungan sonolisis dengan ozonolisis meningkatkan $\bullet\text{OH}$ karena secara termolitik penguraian ozon menjadi O_2 dari gelembung kavitasi. Reaksi awal sampai terbentuknya atom oksigen yang bereaksi dengan air untuk membentuk radikal hidroksil, hidrogen peroksida yang dihasilkan dengan reaksi berikut³ :



Ozon dapat bereaksi dengan senyawa organik baik langsung atau tidak langsung melalui dekomposisi dan formasi dari radikal hidroksil atau oksidasi dari spesies organik yang mungkin terjadi melalui kombinasi reaksi dengan molekul ozon dan reaksi dengan hidroksi radikal¹¹.

Proses ozonolisis melalui reaksi pada ikatan rangkap senyawa organik kompleks menghasilkan dua molekul sederhana yang memiliki bentuk dan karakteristik molekul yang berbeda. Jika bereaksi dengan senyawa lain, maka ozon akan menghancurkan senyawa tersebut. Proses akhir jika molekul organik bereaksi dengan ozon adalah karbon dioksida dan air¹².

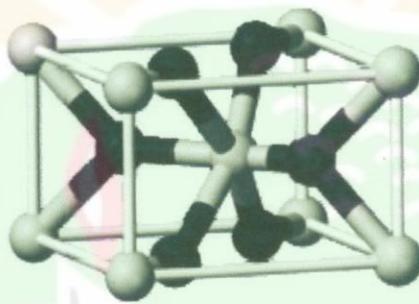
Ozon merupakan oksidator kuat dengan potensial oksidasi 2,8 eV. Ozon memiliki kereaktifan kimia yang tinggi karena memiliki konfigurasi elektron yang stabil. Ozon sangat efektif untuk pengolahan air minum dan pengolahan dan pengolahan air limbah karena ozon memiliki potensial oksidasi yang tinggi. Ozon dapat mendegradasi residu pestisida seperti metal-parathion, parathion, diazion, dan sipermethrin. Mekanisme degradasi disebabkan karena adanya radikal OH yang merusak senyawa organik tersebut¹³.

2.3. Timah Dioksida (SnO_2)

Timah dioksida merupakan salah satu semikonduktor dengan band gap (E_g) 3,6 eV. Ditemui dalam bentuk mineral kasiterit, memiliki berat molekul 150,71 g/mol, berbentuk bubuk berwarna putih, titik leleh 1630 °C, titik lebur 1800-1900 °C,

struktur kristal rutil (tetragonal), timah oksida tidak larut dalam air tetapi larut dalam asam, dapat dihasilkan melalui logam timah yang dioksidakan pada titik lebur yang tinggi¹⁴.

SnO_2 merupakan suatu senyawa ionik, non-stoikiometri, karena ada cacat titik yang berupa kelebihan atom logam Sn (Stannic). SnO_2 banyak dimanfaatkan untuk berbagai aplikasi karena stabil terhadap perlakuan panas, biaya pendeposisiannya yang relatif murah, dan sifat physicochemical yang baik. Struktur kristal SnO_2 dapat dilihat pada gambar 4.



Gambar 4. Struktur Kristal SnO_2

SnO_2 memiliki struktur kristal rutil dimana setiap 1 atom Sn berkoordinasi dengan 6 atom oksigen. SnO_2 tidak larut dalam air akan tetapi larut dalam asam dan basa kuat.

SnO_2 berupa bahan semi konduktor tipe-n dengan lebar celah energy lebar, yaitu lebih besar dari 3,0 eV. SnO_2 bersifat non polar dengan parameter kisi $a = 4,738 \text{ \AA}$ dan $c = 3,1888 \text{ \AA}$ ¹⁴.

2.4. Titanium Dioksida

Titanium dioksida (TiO_2) dikenal sebagai semikonduktor tipe-n yang memiliki celah energi relatif besar dengan sifat super hidrofilik ketika terkena cahaya. TiO_2 merupakan senyawa dioksida berwarna putih yang tahan karat dan tidak beracun. TiO_2 seiring digunakan sebagai katalis untuk dekomposisi senyawa-senyawa organik toksik seperti pestisida, zat warna dan lain-lain. TiO_2 biasanya terdapat dalam bentuk

powder atau lapisan tipis, bersifat amfoter dan sulit larut dalam air. Berat molekulnya 79,90 g/mol dimana kadar Ti 59,95 % dan kadar O 40,05. Titik leleh dari TiO_2 adalah 1870°C . TiO_2 tidak larut dalam HCl , HNO_3 , dan H_2SO_4 encer, tetapi larut dalam H_2SO_4 pekat. TiO_2 merupakan salah satu katalis yang paling stabil, paling sering digunakan dibandingkan dengan katalis lainnya. TiO_2 mempunyai sifat inert dan baik secara biologi maupun secara kimia, stabil dan tahan terhadap korosi kimia selama reaksi berlangsung serta relatif tidak mahal¹⁵.

TiO_2 memiliki tiga macam struktur kristal yaitu anatase (tetragonal), rutile (tetragonal), dan brookite (ortorombik). Gambar 5 menunjukkan struktur kristal rutile, anatase, dan brookite.



Gambar 5. Struktur Kristal TiO_2

Perbedaan struktur kristal TiO_2 mengakibatkan perbedaan tingkat energi struktur pita elektroniknya. Tingkat energi hasil hibridisasi yang berasal dari kulit 3d titanium bertindak sebagai pita konduksi sedangkan tingkat energi hasil hibridisasi dari kulit 2p oksigen bertindak sebagai pita valensi. Konsekuensinya posisi tingkat energi pita valensi, pita konduksi dan besarnya energi gap akan berbeda bila lingkungan atau penyusunan atom Ti dan O di dalam kristal TiO_2 berbeda seperti pada struktur anatase ($E_g = 3,2 \text{ eV}$) dan rutile ($E_g = 3,0 \text{ eV}$)¹⁶.

TiO_2 merupakan katalis yang paling cocok digunakan untuk degradasi senyawa organik, karena TiO_2 paling aktif dan praktis untuk diaplikasikan dalam

logam alkali atau logam alkoksida atau dari logam lain yang dilapisi dengan alkali, karena logam alkali atau alkoksidanya mudah melepaskan elektron. Jendela kuarsa digunakan untuk melewatkan cahaya dari sumber radiasi. Detektor yang sering digunakan adalah *photomultipliertube* atau *photodiodearray*²⁰.

Radiasi elektromagnetik UV-Vis tersebut mempunyai panjang gelombang berkisar 200-800 nm. Sumber UV mulai dari 200-400 nm dan sinar tampak 400-800 nm. Absorpsi radiasi akan menyebabkan terjadinya eksitasi elektron. Atom atau molekul akan mengadsorpsi pada daerah panjang yang energinya sesuai dengan beda energi antara keadaan dasar dan keadaan tereksitasi dari atom atau molekul.

Untuk pengukuran secara kuantitatif, metoda spektrofotometri UV-Vis digunakan untuk menentukan konsentrasi larutan, dimana absorpsi sinar oleh larutan merupakan fungsi konsentrasi. Pada kondisi optimum, dapat dibuat hubungan linear secara langsung antara absorpsi larutan dan konsentrasi larutan tersebut. Persamaan yang menggambarkan hubungan linear tersebut dikenal dengan hukum Lambert-Beer, yaitu : $A = \epsilon \cdot b \cdot c$, dimana A merupakan absorban, ϵ sebagai serapan spesifik ($\text{cm}^{-1}\text{M}^{-1}$), b menunjukkan lajur larutan (cm) dan c menyatakan konsentrasi (M)¹⁹.

2.6. *High Performance Liquid Chromatography (HPLC)*

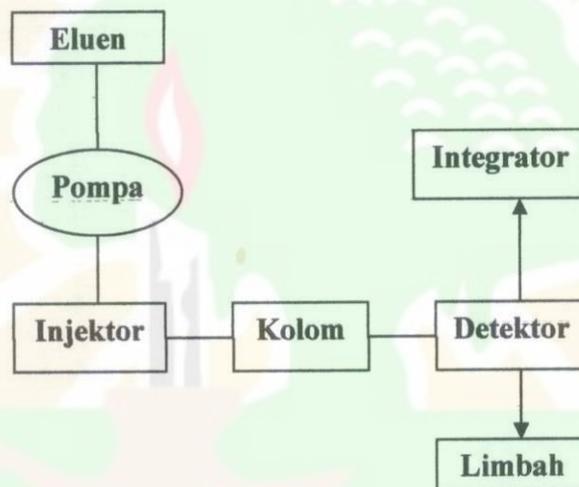
Kromatografi adalah suatu bagian teknik pemisahan komponen campuran dalam fasa diam oleh fasa gerak. Dalam kromatografi terdapat 3 hal yang berperan penting dalam hal ini yaitu fasa gerak, fasa diam dan analit (sampel yang akan dianalisa). Kromatografi terbagi atas tiga macam seperti kromatografi cair, gas, dan fluida superkritis. Jenis kromatografi dapat digunakan tergantung pada jenis analit yang dianalisa. Pada analisa residu pestisida karbamat kromatografi yang dipakai adalah High Performance Liquid Chromatography (HPLC) atau dikenal juga dengan kromatografi cair kinerja tinggi.

HPLC dapat digunakan untuk sebagian besar senyawa yang tidak menguap dan senyawa yang berbobot molekul tinggi. Selain itu HPLC dapat dipakai untuk senyawa organik, yang sebagian besar tidak menguap. HPLC biasanya dilakukan pada suhu kamar. Senyawa yang tidak tahan panas dapat ditangani dengan mudah²¹.

Pada sistem HPLC data yang dihasilkan adalah waktu retensi dan area dari sampel. Analisis kualitatif dan kuantitatif dilakukan dengan membandingkan waktu retensi dari luas puncak standar dari senyawa murni.

Metoda HPLC dapat digunakan dalam berbagai lapangan seperti farmasi, biokomia, industri makanan, industri kimia, kimia forensik, laboratorium klinik, laboratorium klinik dan polutan²².

Sistem peralatan HPLC pada umumnya terdiri dari pompa, injektor, kolom, detektor, dan integrator (alat pembaca sinyal yang dihasilkan detektor), seperti gambar 6.



Gambar 6. skema alat HPLC secara umum

Fase diam merupakan reaksi antara klorosilana dengan gugus hidroksil dari silika dimana permukaan silika banyak mengandung gugus hidroksil sekitar 27×10^{27} gugus hidroksil/m². Fase diam non polar yang paling umum digunakan adalah C₈ (oktasilana) dan C₁₈ (oktadesilana). Sebaliknya fasa gerak yang digunakan mempunyai kepolaran yang tinggi. Dalam hal ini dapat digunakan pelarut metanol, asetonitril dan air yang dicampurkan dengan perbandingan tertentu.

Fase gerak yang digunakan dalam metoda HPLC harus mempunyai syarat-syarat tertentu yakni mempunyai tingkat kemurnian yang tinggi, mudah didapatkan,

titik didih 20 – 50°C di atas temperatur kolom, kekentalan rendah, kurang reaktif, sesuai dengan detektor yang digunakan dan tidak mudah terbakar²².

Pemisahan pada HPLC terjadi secara dinamis, oleh sebab itu diperlukan sistem deteksi yang dapat bekerja secara langsung dan menghasilkan rekaman yang spontan dari peristiwa-peristiwa yang terjadi pada kolom HPLC. Detektor harus mempunyai sensitifitas yang baik pada konsentrasi rendah dari analit dan volume yang kecil untuk menghindari pelebaran pita.

Detektor UV-Vis adalah detektor yang paling banyak digunakan dalam metoda HPLC karena sebagian besar senyawa organik mengabsorpsi sinar dalam daerah UV dari spektrum elektromagnetik²². Pada panjang gelombang ini pelarut sangat sedikit atau sama sekali tidak menyerap sinar, sedangkan analit menyerap dengan kuat. Di samping detektor UV-Vis detektor lain yang digunakan yaitu detektor fluorescence, elektrokimia, indeks refraksi, konduktiviti, spektromasa dan FT-IR²³.

HPLC dengan prinsip kromatografi adsorpsi banyak digunakan digunakan pada industri farmasi dan pestisida. Zat-zat dengan kepolaran yang berbeda, yaitu antara sedikit polar sampai polar dapat dipisahkan dengan HPLC berdasarkan partisi cair-cair. Asam-asam nukleat dapat dipisahkan dengan kolom penukar ion yang dikombinasikan dengan kolom butiran berlapis zat berpori. Pemakaian HPLC pada kromatografi eklusi dilakukan dengan kolom panjang, tujuan utama kerjanya tetap sama yaitu penentuan berat molekul polimer dan masalah-masalah biokimia¹⁹.

Penentuan pestisida biasanya dilakukan dengan metoda kromatografi gas dan kromatografi cair tergantung pada kepolaran, sifat mudah menguap dan resiko terjadi dekomposisi pada temperatur tinggi. Pada umumnya tidak langsung dilakukan karena dalam sampel kandungannya terlalu rendah dan kompleks. Beberapa pestisida dari golongan berbeda yang digunakan dalam suatu sampel dapat dianalisis secara langsung dengan HPLC. Pestisida dari golongan karbamat, fosfat, klor, dan piretroid dapat dianalisis secara serentak dengan metoda HPLC mempergunakan kolom C₁₈²⁴.

Pemakaian HPLC ini mempunyai keuntungan yang cukup banyak seperti: analisis dilakukan dalam waktu cepat; daya pisahnya baik; kepekaan terhadap

3.3.2 Pembuatan Larutan *Carbaryl* 100 mg/L

Untuk membuat larutan *Carbaryl* 100 mg/L, dilarutkan sebanyak 0,0118 g Sevin 85 S, lalu dimasukkan ke dalam labu ukur 100 ml. Encerkan larutan dengan menggunakan pelarut etanol : akuades dengan perbandingan 5 : 5.

3.3.3 Pengukuran Spektrum *Carbaryl*.

Larutan induk *Carbaryl* 100 mg/L diencerkan menjadi empat variasi konsentrasi yaitu 10, 20, 30, 40 dan 50 mg/L. Terhadap lima variasi konsentrasi larutan tersebut dilakukan pengukuran spektrum serapan dengan spektrofotometer UV-Vis pada panjang gelombang 200-800 nm.

3.3.4 Pengaruh Waktu Ozonolisis Terhadap Persentase Degradasi

Larutan *Carbaryl* 20 mg/L sebanyak 20 ml dimasukkan ke dalam erlenmeyer. Selanjutnya diozonolisis pada variasi waktu (15, 30, 45, 60, 75 dan 90) menit. Selanjutnya dilakukan degradasi dengan mengalirkan ozon ke dalam larutan. Kemudian diukur spektrum serapan masing-masing larutan dengan spektrofotometer UV. Selanjutnya dilakukan perhitungan persentase degradasinya.

3.3.5 Pengaruh Waktu Ozonolisis Terhadap Persen Degradasi *Carbaryl* dengan Penambahan SnO₂

Larutan *Carbaryl* sebanyak 20 ml dengan konsentrasi 20 mg/L dimasukkan ke dalam erlenmeyer. Kemudian ke dalam larutan ditambahkan 10 mg katalis SnO₂. Selanjutnya diozonolisis pada variasi waktu (15, 30, 45, 60, 75 dan 90) menit.. Hasil ozonolisis disentrifus selama 15 menit untuk memisahkan SnO₂ dari larutan. Spektrum serapan masing-masing larutan diukur dengan spektrofotometer UV. Selanjutnya dilakukan perhitungan persentase degradasinya.

3.3.6 Pengaruh Waktu Ozonolisis Terhadap Persen Degradasi *Carbaryl* dengan Penambahan TiO₂-anatase

Larutan *Carbaryl* sebanyak 20 ml dengan konsentrasi 20 mg/L dimasukkan ke dalam erlenmeyer. Kemudian ke dalam larutan ditambahkan 10 mg katalis TiO₂-anatase. Selanjutnya diozonolisis pada variasi waktu (15, 30, 45, 60, 75 dan 90) menit. Hasil ozonolisis disentrifus selama 15 menit untuk memisahkan TiO₂-anatase dari larutan. Spektrum serapan masing-masing larutan diukur dengan spektrofotometer UV. Selanjutnya dilakukan perhitungan persentase degradasinya.

Untuk melakukan perhitungan nilai persentase degradasi digunakan persamaan ;

$$\text{Persentase degradasi} = \frac{A_{\text{awal}} - A_{\text{akhir}}}{A_{\text{awal}}} \times 100 \%$$

Keterangan :

A_{awal} = absorban awal

A_{akhir} = absorban akhir

3.3.7 Pengukuran Spektrum Serapan setelah Ozonolisis Menggunakan Spektrofotometer UV-Vis

Larutan *Carbaryl* 20 mg/L awal diukur spektrum serapannya pada panjang gelombang maksimum dengan spektrofotometer UV-Vis. Kemudian Larutan *Carbaryl* 20 mg/L pada waktu optimum ozonolisis dengan penambahan SnO₂ dan TiO₂-anatase diukur spektrum serapannya pada panjang gelombang maksimum yaitu 280 nm dengan spektrofotometer UV-Vis.

3.3.8 Pendeteksian Hasil Degradasi *Carbaryl* Menggunakan HPLC

Pendeteksian hasil degradasi dan senyawa yang terbentuk setelah terdegradasinya senyawa *Carbaryl* dilakukan dengan metoda HPLC. Analisis ini dilakukan pada kondisi-kondisi optimum pendegradasian. Pada metoda ini digunakan Fase gerak: metanol : air (3:2), Volume injeksi: 20 µL, Laju alir: 1 ml/menit, Detektor: UV, Panjang gelombang: 280 nm, Temperatur: 40 °C, Kolom: C₁₈ (Shim-pack VP-ODS) 250 x 4,6 mm *id*).

BAB IV HASIL DAN PEMBAHASAN

4.1 Variasi pelarut Etanol : Akuades

Pembuatan variasi pelarut digunakan untuk melarutkan *Carbaryl*, ini disebabkan karena *Carbaryl* sukar larut dalam air atau akuades saja. Sebelas variasi campuran etanol : akuades dengan perbandingan yang berbeda diujicobakan untuk melarutkan *Carbaryl*. Dari pengamatan didapatkan hasil sebagai berikut :

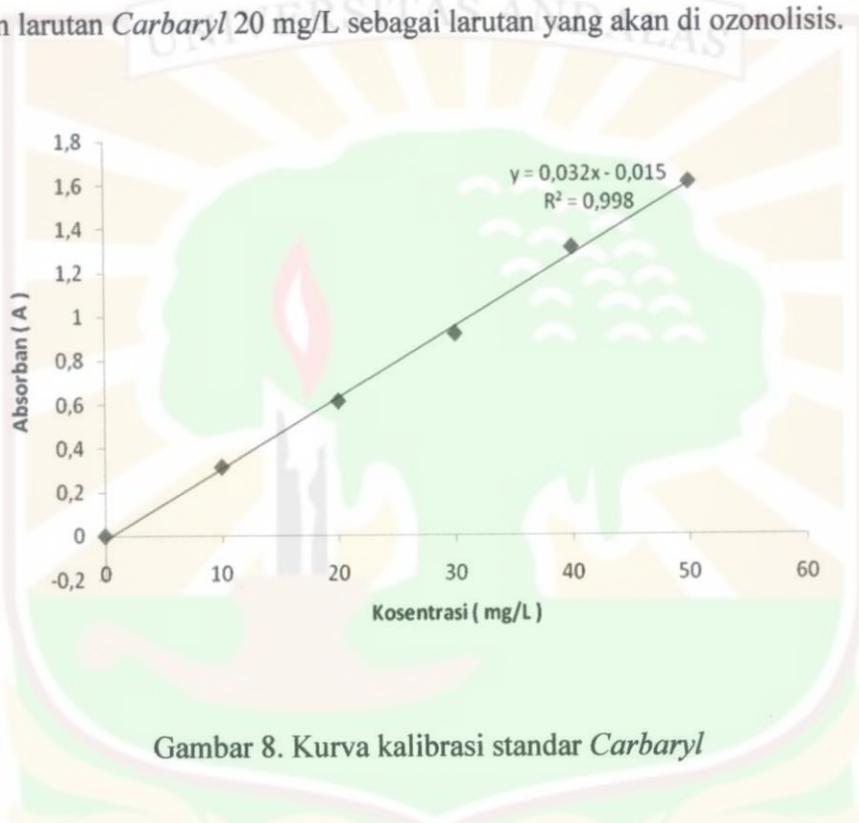
Tabel 1. Data Perbandingan variasi pelarut Etanol : Akuades

Perbandingan Pelarut (Etanol : Akuades)	Warna Larutan
0 : 10	Keruh
1 : 9	Keruh
2 : 8	Keruh
3 : 7	Keruh
4 : 6	Keruh
5 : 5	Bening
6 : 4	Bening
7 : 3	Bening
8 : 2	Bening
9 : 1	Bening
10 : 0	Bening

Pada variasi pelarut 0 : 10, 1 : 9, 2 : 8, 3 : 7, larutan pestisida yang diencerkan masih keruh. Sedangkan variasi pelarut 5 : 5, 6 : 4, 7 : 3, 8 : 2, 9 : 1, dan 10 : 0, larutan pestisida dapat larut dan menghasilkan warna bening. Larutan bening ini, kemudian diukur absorbannya menggunakan spektrofotometer UV-Vis, sedangkan larutan yang keruh tadi tidak terukur oleh spektrofotometer UV-Vis. Larutan yang keruh tidak dapat terukur dikarenakan karena larutan keruh tidak dapat meneruskan

masing senyawa. Berdasarkan hukum Lambert-Beer didapatkan nilai absorptifitas molar rata-rata adalah $6336,53148 \text{ L mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$. Perhitungan nilai absorptifitas molar ini dan absorbansi *Carbaryl* dalam pelarut akuades : etanol dapat dilihat pada Lampiran 1.

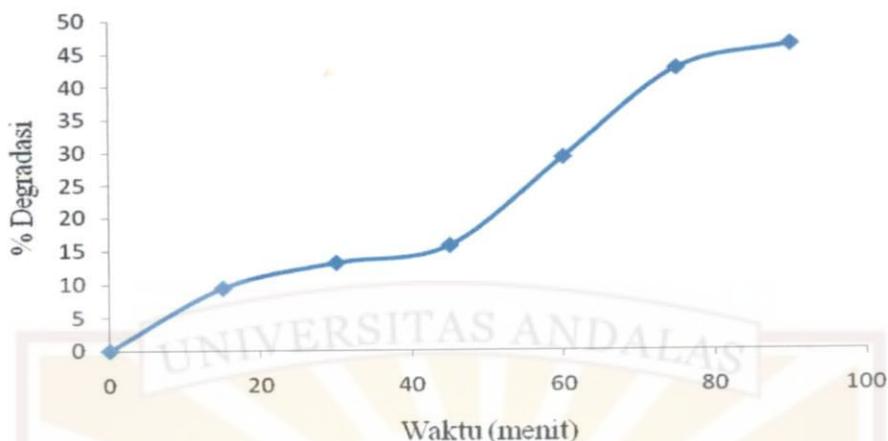
Hubungan yang linear antara konsentrasi yang linear antara konsentrasi *Carbaryl* dengan absorbansi dapat dilihat pada Gambar 8. Dalam penelitian selanjutnya digunakan larutan *Carbaryl* 20 mg/L sebagai larutan yang akan di ozonolisis.



Gambar 8. Kurva kalibrasi standar *Carbaryl*

4.3 Pengaruh Waktu Ozonolisis Terhadap Presentase Degradasi *Carbaryl*

Penentuan waktu terhadap persentase degradasi *Carbaryl* dilakukan dengan metoda ozonolisis. Dimana larutan *Carbaryl* 20 mg/L dialirkan ozon selama 15, 30, 45, 60, 75, dan 90 menit. Pengaruh waktu ozonolisis terhadap persen degradasi *Carbaryl* dapat dilihat pada Gambar 9.

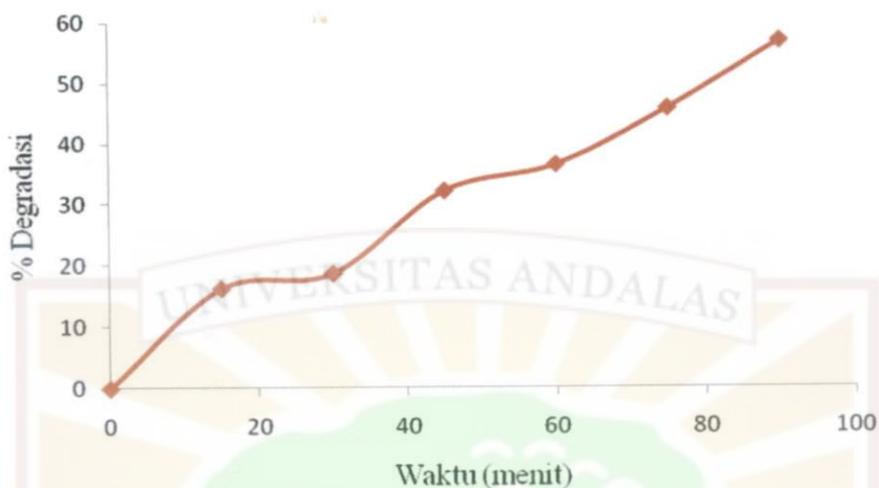


Gambar 9. Pengaruh waktu ozonolisis terhadap persen degradasi *Carbaryl* 20 mg/L (waktu 15, 30, 45, 60, 75, 90 menit)

Dari Gambar 9 terlihat bahwa persentase degradasi *Carbaryl* meningkat dengan bertambahnya waktu ozonolisis. Semakin lama waktu ozonolisis yang digunakan maka akan semakin besar persentase degradasi yang didapatkan. Pada Gambar 8 terlihat persentase degradasi tertinggi pada waktu 90 menit yaitu 46,17%. Dengan bertambahnya waktu degradasi, ozon (O_3) dapat memproduksi radikal OH lebih banyak. Radikal OH dapat menyerang senyawa pestisida yang berada bukan hanya pada permukaan larutan saja, namun juga dapat menyerang senyawa yang berada dalam larutan²⁶.

4.4 Pengaruh Waktu Ozonolisis Terhadap Persen Degradasi *Carbaryl* dengan Penambahan SnO_2

Larutan *Carbaryl* 20 mg/L yang telah ditambahkan dengan 10,0 mg SnO_2 di ozonolisis masing-masingnya selama 15, 30, 45, 60, 75, 90 menit. Dari Gambar 4 dapat dilihat bahwa persen degradasi senyawa *Carbaryl* meningkat seiring bertambahnya waktu ozonolisis dengan penambahan katalis SnO_2 , sehingga pada menit ke 90 senyawa *Carbaryl* telah dapat didegradasi sebesar 56,72%. Presentase degradasi senyawa *Carbaryl* dengan penambahan SnO_2 dapat dilihat pada Gambar 10.



Gambar 10. Pengaruh waktu ozonolisis terhadap presentase degradasi *Carbaryl* dengan penambahan SnO_2 , [*Carbaryl*] 20 mg/L, SnO_2 0 dan 10 mg.

Dari Gambar 10 terlihat bahwa persen degradasi *Carbaryl* akan lebih meningkat dengan bertambahnya waktu ozonolisis dengan penambahan katalis SnO_2 . Pengaruh penambahan SnO_2 terhadap peningkatan degradasi disebabkan karena adanya pembentukan radikal OH pada permukaan SnO_2 . Dengan adanya penambahan radikal OH pada permukaan SnO_2 akan membantu dalam peningkatan persen degradasi senyawa *Carbaryl*.

4.5 Pengaruh Waktu Ozonolisis Terhadap Persen Degradasi *Carbaryl* dengan Penambahan TiO_2 -anatase.

Larutan *Carbaryl* 20 mg/L yang masing-masingnya diozonolisis selama 15, 30, 45, 60, 75, 90 menit, Selanjutnya ditambahkan dengan 10,0 mg TiO_2 -anatase. Dari Gambar 10 dapat dilihat bahwa persen degradasi senyawa *Carbaryl* meningkat seiring bertambahnya waktu ozonolisis dengan penambahan katalis TiO_2 -anatase, sehingga pada menit ke 90 senyawa *Carbaryl* telah terdegradasi sebesar 72,67%. Presentase degradasi senyawa *Carbaryl* dengan penambahan TiO_2 -anatase dapat dilihat pada Gambar 11.

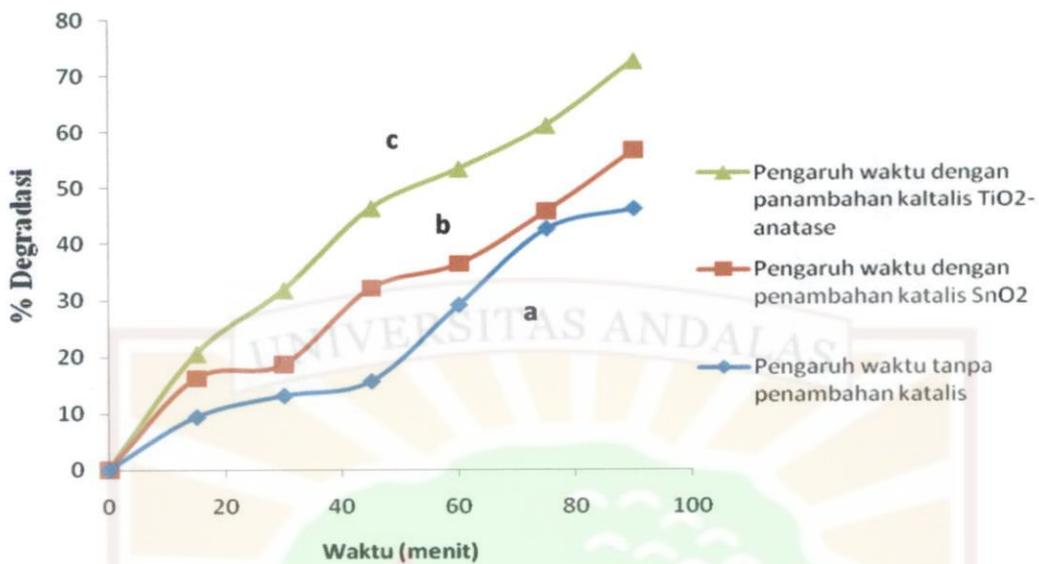


Gambar 11. Pengaruh waktu ozonolisis terhadap presentase degradasi *Carbaryl* dengan penambahan TiO_2 -anatase, [*Carbaryl*] 20 mg/L, TiO_2 -anatase 0 dan 10 mg.

Dari Gambar 11 dapat dilihat, dengan adanya penambahan TiO_2 -anatase selama waktu ozonolisis berlangsung akan mempercepat proses degradasi senyawa *Carbaryl*. Peningkatan jumlah degradasi senyawa *Carbaryl* dengan penambahan TiO_2 -anatase disebabkan karena pembentukan radikal OH pada permukaan TiO_2 -anatase. Disamping itu, permukaan TiO_2 -anatase mempunyai kemampuan untuk menginisiasi reaksi kimia, dimana di dalam air kebanyakan senyawa organik dapat dioksidasi menjadi CO_2 dan H_2O^{15} .

4.6 Efektifitas Waktu Ozonolisis Tanpa Penambahan Katalis, Dengan Penambahan Katalis SnO_2 dan TiO_2 -anatase Dalam Mendegradasi Senyawa *Carbaryl*

Untuk melihat perbandingan metoda ozonolisis tanpa katalis, dengan penambahan katalis SnO_2 dan TiO_2 -anatase, maka dilakukan pendegradasian dengan variasi waktu 15, 30, 45, 60, 75, 90 menit, yang dapat dilihat pada Gambar 12.



Gambar 12. Pengaruh waktu ozonolisis terhadap persen degradasi *Carbaryl* 20 mg/L. a) tanpa penambahan katalis, b) Dengan penambahan SnO₂, c) dengan penambahan TiO₂-anatase.

Dari Gambar 12 dapat dilihat bahwa yang paling berpengaruh terhadap persen degradasi *Carbaryl* adalah proses ozonolisis dengan penambahan TiO₂-anatase, kemudian dilanjutkan dengan metoda ozonolisis dengan penambahan SnO₂ dan tanpa penambahan katalis. Persen degradasi *Carbaryl* tertinggi terjadi pada waktu 90 menit dengan penambahan TiO₂-anatase yaitu mencapai 72,67%, sedangkan persen degradasi *Carbaryl* dengan penambahan SnO₂ dan tanpa penambahan katalis pada waktu 90 menit terdegradasi sebanyak 56,72% dan 46,16%.

Dari Gambar 12 dapat dikatakan persen degradasi meningkat dengan bertambahnya waktu degradasi. Selain itu dengan penambahan katalis selama proses degradasi berlangsung akan memperbesar persen degradasi dari senyawa *Carbaryl*. Ini disebabkan karena dengan penambahan katalis selama proses degradasi akan membantu memperbanyak radikal OH, yang nanti akan membantu dalam proses pendegradasian.

Dari metoda ozonolisis yang dilakukan tanpa penambahan katalis, penambahan katalis SnO₂ dan TiO₂-anatase pada waktu optimum degradasi dapat dilihat perbandingan keefektifannya pada Tabel 2.

Tabel 2. Efektifitas metoda ozonolisis terhadap persen degradasi senyawa *Carbaryl* tanpa penambahan katalis, dengan penambahan katalis SnO₂ dan TiO₂-anatase pada waktu 90 menit.

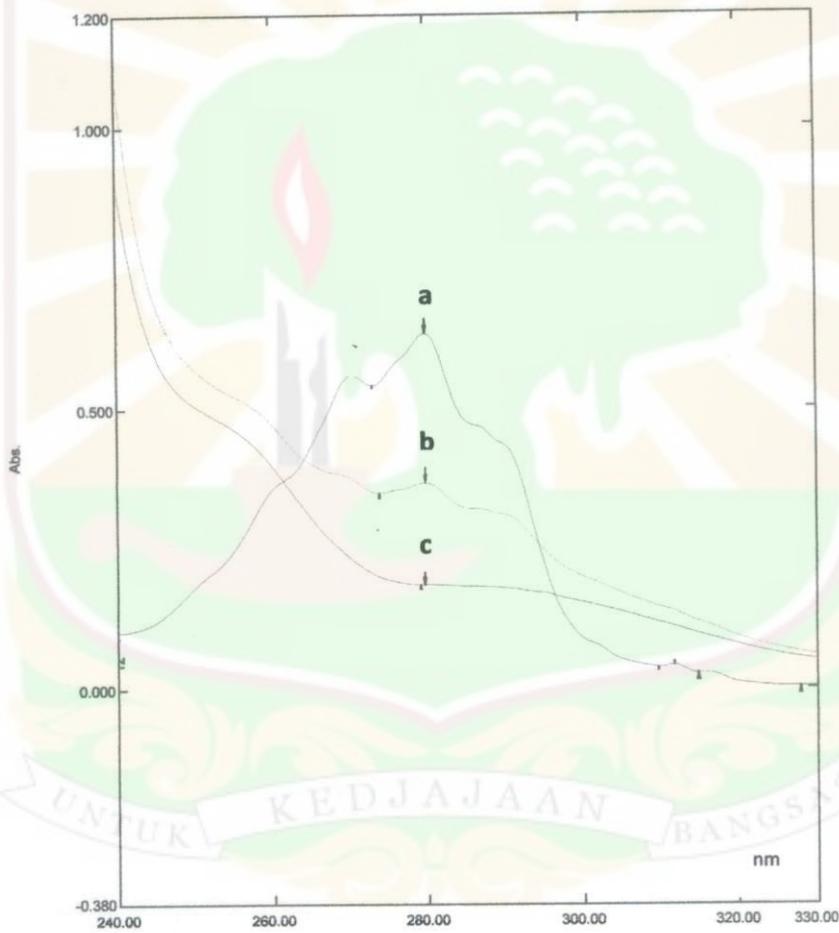
Metoda	% Degradasi tanpa penambahan katalis	% Degradasi dengan penambahan katalis SnO ₂ .	% Degradasi dengan penambahan katalis TiO ₂ -anatase
Ozonolis	46,16	56,72	72,6

Dari Tabel 2 dapat dilihat perbandingan efektifitas dari metoda ozonolisis tanpa penambahan katalis, dengan penambahan katalis SnO₂ dan TiO₂-anatase. Dimana persen degradasi terbesar terjadi dengan penambahan katalis TiO₂-anatase selama proses pendegradasian berlangsung yaitu sebesar 72,67 %.

Aktifitas dari katalis TiO₂-anatase lebih bagus dibandingkan dengan katalis SnO₂. Ini disebabkan karena TiO₂-anatase mempunyai sifat yang lebih stabil dibandingkan dengan SnO₂ dalam proses pendegradasian. Dengan penambahan katalis TiO₂-anatase akan memperbanyak produksi radikal OH dibandingkan dengan penambahan katalis SnO₂. Selain itu, TiO₂-anatase mempunyai band gap yang lebih kecil dibandingkan dengan SnO₂, sehingga penyerapan TiO₂-anatase akan lebih bagus dan akan semakin mudah membentuk radikal OH pada permukaannya. TiO₂-anatase mempunyai bentuk kristal anatase sedangkan SnO₂ membentuk kristal rutil. Dimana aktifitas kristal anatase lebih bagus dibandingkan kristal rutil. Semakin bagus aktifitas yang dimiliki suatu katalis semakin banyak radikal OH yang dihasilkan. Semakin banyak radikal OH yang dihasilkan semakin besar pula persen degradasi dari senyawa *Carbaryl*.

4.7 Spektrum Serapan *Carbaryl* setelah Ozonolisis

Larutan *Carbaryl* awal dan setelah ozonolisis diukur spektrum serapannya pada panjang gelombang maksimum dengan Spektrofotometer UV-Vis. Larutan *Carbaryl* setelah ozonolisis dilakukan pengukuran spektrum serapannya pada kondisi optimum dengan penambahan SnO_2 dan TiO_2 -anatase, ini bertujuan untuk membandingkan efektifitas kedua katalis dalam proses pendegradasian. Hasil pengukuran spektrum *Carbaryl* setelah ozonolisis setelah penambahan SnO_2 dan TiO_2 -anatase dapat dilihat pada Gambar 12.



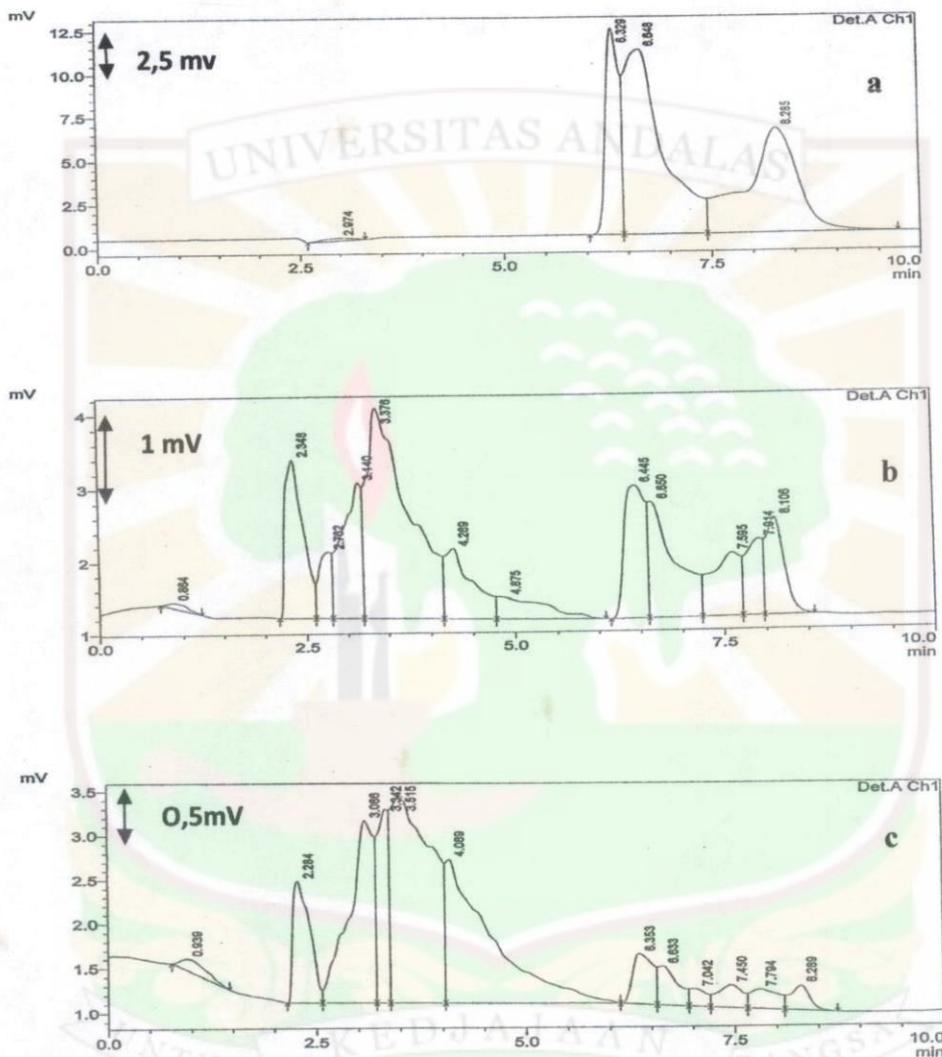
Gambar 13. Spektrum serapan *Carbaryl* pada waktu optimum dengan spektrofotometer UV-Vis. a) awal b) dengan penambahan SnO_2 c) dengan penambahan TiO_2 -anatase.

Dari Gambar 13 dapat dilihat penurunan spektrum serapan *Carbaryl* awal dan setelah degradasi berlangsung. Dari spektrum yang terdapat pada gambar 13 dapat dilihat tinggi spektrum awal lebih tinggi dari pada setelah ozonolisis dengan penambahan SnO_2 dan TiO_2 -anatase. Setelah dilakukan ozonolisis dengan penambahan SnO_2 dan TiO_2 -anatase maka spektrum sampel awal akan mengalami penurunan intensitas. Penurunan intensitas spektrum terbesar terjadi pada hasil ozonolisis dengan penambahan TiO_2 -anatase, ini disebabkan karena katalis TiO_2 -anatase mempunyai efektifitas dan aktifitas yang bagus dalam mendegradasi senyawa *Carbaryl* secara ozonolis. Selain itu TiO_2 -anatese mempunyai kemampuan yang lebih kuat dibandingkan dengan SnO_2 dalam menghasilkan radikal OH pada permukaannya, sehingga radikal OH yang dihasilkan pada permukaan TiO_2 -anatase akan lebih banyak. Semakin banyak radikal OH yang dihasilkan maka akan semakin mudah suatu senyawa mengalami proses pendegradasian.

4.8 Kromatogram Hasil Degradasi *Carbaryl* Secara Ozonolisis dengan menggunakan HPLC

Analisis HPLC dilakukan untuk melihat perbandingan aktifitas katalis SnO_2 dan TiO_2 -anatase dalam proses degradasi secara ozonolisis pada waktu optimum. Pada analisis HPLC ini dilakukan pengukuran sampel larutan *Carbaryl* awal, Sampel hasil ozonolisis dengan penambahan katalis SnO_2 dan TiO_2 -anatase pada waktu optimum pendegradasian. Sampel yang diinjeksikan pada alat HPLC sebanyak 20 μL . Kondisi HPLC dengan menggunakan fase gerak metanol : air (3 ml : 2 ml), laju alir 1 ml/menit dan panjang gelombang 280 nm. Sampel yang diinjeksikan adalah sampel larutan awal *Carbaryl*, hasil degradasi secara ozonolis pada waktu 90 menit dengan penambahan katalis SnO_2 dan TiO_2 -anatase. Sebelumnya fase gerak yang digunakan pada HPLC harus didegassing terlebih dahulu dengan tujuan untuk menghilangkan gelembungan udara yang dapat mengganggu proses analisa. Sampel yang diinjeksikan ke alat HPLC harus disaring terlebih dahulu dengan membran filter, tujuannya untuk memisahkan pengganggu atau katalis yang masih tertinggal selama proses degradasi.

Hasil pengukuran HPLC larutan sampel awal larutan *Carbaryl*, hasil ozonolisis dengan penambahan katalis SnO₂ dan TiO₂-anatase pada waktu optimum pendegradasian dapat dilihat pada Gambar 14.



Gambar 14. Hasil Pengukuran *Carbaryl* Pada Waktu Optimum dengan HPLC. a) awal, b) setelah penambahan SnO₂, c) setelah penambahan TiO₂-anatase. (Fase gerak: metanol : air (3:2), Volume injeksi: 20 µL, Laju alir: 1 ml/menit, Detektor: UV, Panjang gelombang: 280 nm, Temperatur: 40 °C, Kolom: C₁₈ (Shim-pack VP-ODS) 250 x 4,6 mm *id*)

Dari Gambar 14 dapat dilihat bahwa pada masing-masing perlakuan terdapat lebih dari satu puncak kromatogram, ini disebabkan karena *Carbaryl* yang terkandung didalam sampel hanya terdapat 85%.

Dari Kromatogram yang terdapat pada Gambar 14 dapat dilihat tinggi kromatogram awal lebih tinggi dari setelah ozonolisis dengan penambahan SnO_2 dan TiO_2 -anatase. Setelah dilakukan ozonolisis dengan penambahan SnO_2 dan TiO_2 -anatase maka puncak dari kromatogram sampel awal akan mengalami penurunan intensitas dan mengalami pemecahan puncak-puncak kromatogram. Penurunan intensitas terbesar terjadi pada hasil ozonolisis dengan penambahan TiO_2 -anatase, ini disebabkan karena katalis TiO_2 -anatase mempunyai efektifitas yang bagus dalam mendegradasi senyawa *Carbaryl* secara ozonolisis.



BAB V

KESIMPULAN DAN SARAN

5.1 Kesimpulan.

Dari penelitian yang telah dilakukan dapat disimpulkan bahwa katalis SnO_2 dan TiO_2 -anatase dapat digunakan untuk mendegradasi pestisida *Carbaryl* secara ozonolisis. Metoda ozonolisis tanpa penambahan katalis menghasilkan persentase degradasi sebesar 46,17% selama 90 menit. Degradasi *Carbaryl* secara ozonolisis dengan penambahan SnO_2 dan TiO_2 -anatase setelah 90 menit didapatkan persen degradasi sebesar 56,72% dan 72,67%. Dari hasil degradasi dapat dilihat bahwa katalis TiO_2 -anatase mempunyai efektifitas yang lebih bagus dibandingkan katalis SnO_2 di dalam mendegradasi pestisida *Carbaryl* secara ozonolisis. Pengukuran senyawa *Carbaryl* menggunakan HPLC didapatkan beberapa puncak kromatogram untuk masing-masing perlakuan degradasi. Puncak-puncak tersebut selain senyawa *Carbaryl*, juga terdapat intermediet dari senyawa *Carbaryl*.

5.2 Saran

Untuk mengetahui senyawa hasil degradasi *Carbaryl* secara ozonolisis dengan penambahan SnO_2 dan TiO_2 -anatase disarankan untuk melakukan identifikasi menggunakan HPLC-MS. Selain itu, untuk mendapatkan pemisahan yang bagus disarankan memilih fase gerak dan fase diam yang cocok untuk pemisahan.

DAFTAR PUSTAKA

1. Sudarmono, S, Pestisida, Kanius, Yogyakarta, 1991.
2. L.F Tietze, M. Bratz. Ozonololysis Mechanism in Organic, *Org Synth Coll*, 9 : 34, 1998.
3. Xu, Xian-wen, S. Hui-xiang, W. Da-hui, Ozonation with ultrasonic enhancement of p-nitrophenol wastewater. *J. Zhejiang Univ Science B.5* : 319-323, 2005.
4. S. Arief , Safni dan P. Roza, Degradasi Senyawa Rhodamin B secara Sonolisis dengan penambahan TiO₂-anatase Hasil Sintesa Melalui Proses Sol-gel, *J.Ris Kim.1* (1),64-69, 2007.
5. Safni, U. Loekman dan F. Febrianti, Degradasi senyawa Sudan I secara sonolisis dan fotolisis dengan penambahan TiO₂-anatase, *J.Ris Kim.2* (1),164-169, 2008.
6. Safni, Maizatisna, dan Zulfarman, Degradasi zat warna Naphthol Blue Black secara Sonolisis dan fotolisis dengan penambahan TiO₂-anatase Hasil Sintesa Melalui Proses Sol-gel, *J.Ris Kim.1* (1).43-49, 2007.
7. . Safni, Z. Zuki, C. Haryati, dan Maizatisna, Degradasi zat warna alizarin secara sonolisis dan fotolisis dengan penambahan TiO₂-anatase. *J. Pilar. J.Ris Kim.2* (1), 2008.
8. Riza, VT. Dan Gayatri, Inggatlah Bahaya Pestisida, Bunga Rampai Residu Pestisida dan Alternatifnya. Pestisida. Action Net Work (PAN) Jakarta, 1994.
9. Lasut, M. T. P. Bobby dan A. K Veronaki. Komplikasi Tingkat Toksisitas Beberapa Pestisida (Endosulan, Fentoat, BPMC, Paraquat) Dengan menggunakan Ikan Bandeng (Chanos Chanos Forsk). Hasil penelitian Universitas Sam Ratulangi. Manado, 2001.
10. M. Kanan, *A Study of The Photodegradation of Carbaryl: The Influence of Natural Organic Matter and The Use of Silver Zeolite Y as a Catalyst*. The University of Maine, Thesis, 2001.
11. Vogelpohl, A. and S.Kim, Advanced Oxidation Processes (AOPs) in Wastewater Treatment, *J. Ind. Eng. Chem*, 10 : (1), 33-44, 2004.
12. Goncalves, Alex Augusto. Ozone-An Emerging Technology for The Seafood Industry. *Brazilian Archives of Biology and Technology* . (BD-2134), 2008.
13. Wu, Jigau, *Removal of Residual Pesticides on Vegetable Using Ozanated Water*. Sun Yet-Sen University, 135 Xinggangxi Road, Guangzhou 510275, PR China.

14. Akhiruddin Maddu, Rod Tua, Mersi kurniati, Penumbuhan Film Nanokristal SnO₂ dengan Metode Chemical Bath Deposition (CBD), *J.Nanosains dan . Teknologi*, (8), 2009.
15. Fujishima, A. K, T. N. Rao dan D. A. Tryk, Titanium Dioxide Photocatalys, *J. Photochemistry and Photobiology C. Photochemistry Review*, 1-21, 2000.
16. J. Gunlazardi , Fotokatalisis Pada permukaan TiO₂ : Aspek Fundamentalik dan Aplikasinya, *Seminar Nasional Kimia Fisika II*, Jurusan Kimia FMIPA UI, Depok, 2001.
17. Kameyama, T, Science and Technology for Safe and Secure Life Space. Photocatatalist, Ainst s Photocatalyst, 2002.
18. Park, H, W, Choi, Photocatalytic Reactivities of Nafion-Coated TiO₂ for The Degradation Charged Organic Coumpounds under UV or Visible Light, *J. Phys. Chem. B*. 109. 11667-11674, 2005.
19. Khopkar, S.M, *Konsep Dasar Kimia Analitik*, Hal 168, UI Press, 1990.
20. Underwood, A.L, R. A. Day, *Analisis Kimia Kuantitatif*, Terjemahan Handayana, Pujdaatmaka, Edisi Keenam, Erlangga, Jakarta : pp. 384-422, 2002
21. Gritter, R. J, J. M. Bobbit and E.S. Arthur, *Intoduction to Chromatography*, Terjemahan oleh Kasasih Padmawita, Edisi ke-2, Penerbit ITB, Bandung, 1991
22. Skoog, D.A, *Principles of Instrumental Analysis*, 3rd ed, Sounders Golden sumburst series, New York, 1985.
23. Poole, C. F, and S. K. Poole, *Choromatography today*, 1st ed, Elsevier science B. V, Netherlands, 1994.
24. Barcelo, D. and M.C. Hennion, On-line Sample handling strategies for trace level determination of pesticides and their degradation product in environmental waters, *Anal. Chim. Acta*, 318: 2-4, 1995.
25. Jhonson, L. Edward, Robert Stevenson, *Dasar Kromatografi Cair* , ITB Press, Bandung, 1991.
26. Ruan, R, Z. Liu, S. Deng, Removal of Pesticides Residue in produce with Ozonated Water Wash , *CIGR Internasional Conference Beijing*, 2004.
27. Safni, Sri Rezki Nofriani, Hamzar Suyani, "Degradation of carbaryl contained in pesticide Sevin 85S by photolysis method with addition of TiO₂-anatase," *J. Dampak* 6 (2), 19-23, 2009.

Lampiran 1. Perhitungan penentuan absorbtivitas Molar (ϵ)

Tabel 3. Data absorban *Carbaryl* pada variasi konsentrasi

Konsentrasi (mg/L)	Absorban (A)
10	0,314
20	0,612
30	0,918
40	1,309
50	1,606

$$\text{Rumus : } \epsilon = \frac{A}{b \times c} \times Mr$$

Dimana :

A = Absorban

b = Lajur larutan (cm)

c = Konsentrasi (g L^{-1})

ϵ = Absorbtivitas molar ($\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$)

Mr = Massa molekul relatif (g mol^{-1})

- Untuk konsentrasi larutan *carbaryl* 10 mg/L

$$\epsilon = \frac{0,314}{1\text{cm} \times 0,01\text{g/L}} \times 201,23\text{g/mol} = 6318,622 \text{ L mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$$

- Untuk konsentrasi larutan *carbaryl* 20 mg/L

$$\epsilon = \frac{0,612}{1\text{cm} \times 0,02\text{g/L}} \times 201,23\text{g/mol} = 6157,638 \text{ L mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$$

- Untuk konsentrasi larutan *carbaryl* 30 mg/L

$$\epsilon = \frac{0,918}{1\text{cm} \times 0,03\text{g/L}} \times 201,23\text{g/mol} = 6157,638 \text{ L mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$$

- Untuk konsentrasi larutan *carbaryl* 40 mg/L

$$\epsilon = \frac{1,309}{1\text{cm} \times 0,04\text{g/L}} \times 201,23\text{g/mol} = 6585,2518 \text{ L mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$$

- Untuk konsentrasi larutan *carbaryl* 50 mg/L

$$\varepsilon = \frac{1,606}{1\text{cm} \times 0,05\text{g/L}} \times 201,23\text{g/mol} = 6463,5076\text{ L mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$$

absorbtivitas Molar (ε) rata-rata :

$$= \frac{(6318,622 + 6157,638 + 6157,638 + 6585,2518 + 6463,5076)\text{ L mol}^{-1}\text{cm}^{-1}}{5}$$

$$= 6336,53148\text{ L mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$$



Lampiran 2. Data absorban dan perhitungan persentase degradasi *Carbaryl* 20 mg/L berdasarkan pengaruh waktu ozonolisis .

Tabel 4. Data absorban dan persentase degradasi *Carbaryl* 20 mg/L berdasarkan pengaruh waktu ozonolisis

Waktu (menit)	Absorban		% Degradasi
	Awal	Akhir	
0	0,587	0,587	0
15	0,587	0,532	9,37
30	0,587	0,510	13,12
45	0,587	0,495	15,67
60	0,587	0,416	29,13
75	0,587	0,337	42,59
90	0,587	0,316	46,17

$$\text{Persen degradasi} = \frac{A_{\text{awal}} - A_{\text{akhir}}}{A_{\text{awal}}} \times 100\%$$

- Ozonolisis *carbaryl* 20 mg/L selama 15 menit

$$\% \text{ Degradasi} = \frac{0,587 - 0,532}{0,587} \times 100\% = 9,3697\% = 9,37\%$$

- Ozonolisis *carbaryl* 20 mg/L selama 30 menit

$$\% \text{ Degradasi} = \frac{0,587 - 0,510}{0,587} \times 100\% = 13,1175\% = 13,12\%$$

- Ozonolisis *carbaryl* 20 mg/L selama 45 menit

$$\% \text{ Degradasi} = \frac{0,587 - 0,495}{0,587} \times 100\% = 15,6729\% = 15,67\%$$

- Ozonolisis *carbaryl* 20 mg/L selama 60 menit

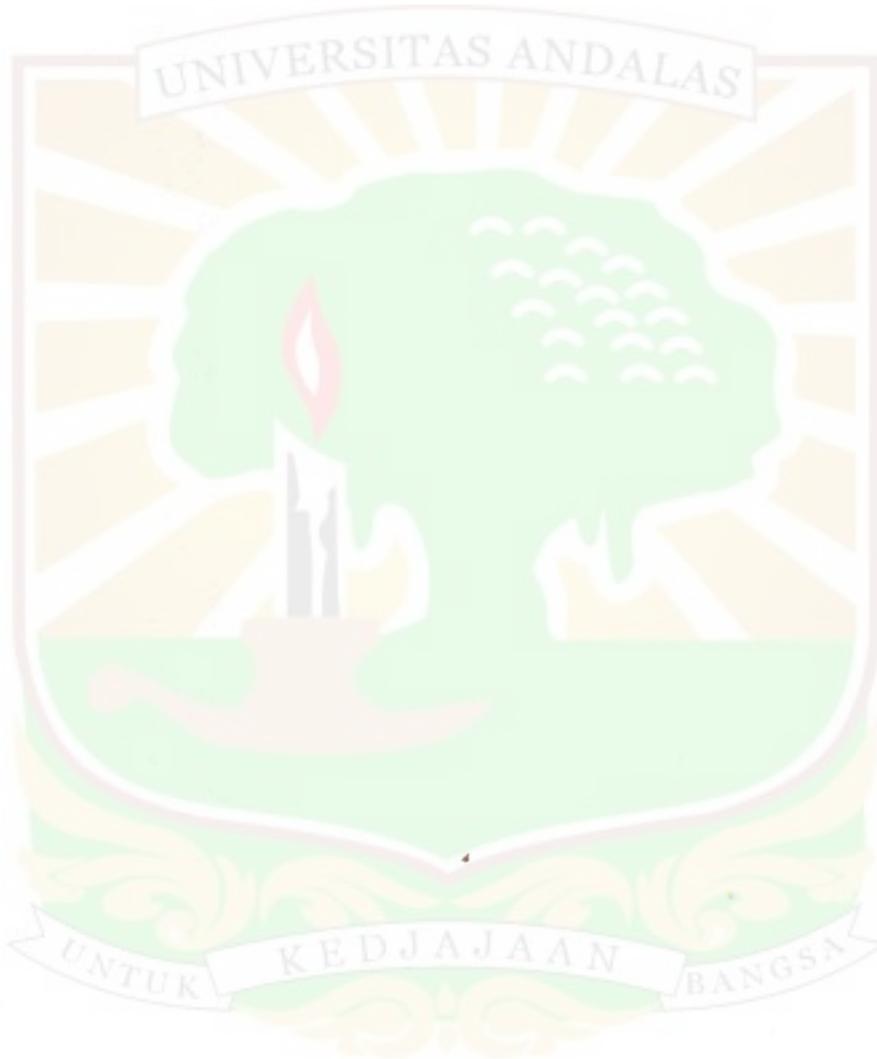
$$\% \text{ Degradasi} = \frac{0,587 - 0,416}{0,587} \times 100\% = 29,1312\% = 29,13\%$$

- Ozonolisis *carbaryl* 20 mg/L selama 75 menit

$$\% \text{ Degradasi} = \frac{0,587 - 0,337}{0,587} \times 100\% = 45,5894\% = 45,59\%$$

- Ozonolisis *carbaryl* 20 mg/L selama 90 menit

$$\% \text{ Degradasi} = \frac{0,587 - 0,316}{0,587} \times 100\% = 46,1670\% = 46,17\%$$



Lampiran 3. Data absorban dan perhitungan persentase degradasi *Carbaryl* 20 mg/L berdasarkan pengaruh waktu ozonolisis dengan penambahan 10,0 mg SnO₂.

Tabel 5. Data absorban dan persentase degradasi *Carbaryl* 20 mg/L berdasarkan pengaruh waktu ozonolisis dengan penambahan 10,0 mg SnO₂

Waktu (menit)	Absorban Awal	Absorban Akhir	% Degradasi
0	0,536	0,536	0
15	0,536	0,449	16,23
30	0,536	0,436	18,66
45	0,536	0,364	32,09
60	0,536	0,341	36,38
75	0,536	0,291	45,71
90	0,536	0,232	56,72

$$\text{Persen degradasi} = \frac{A_{\text{awal}} - A_{\text{akhir}}}{A_{\text{awal}}} \times 100\%$$

- Ozonolisis *carbaryl* 20 mg/L selama 15 menit

$$\% \text{ Degradasi} = \frac{0,536 - 0,449}{0,536} \times 100\% = 16,2313\% = 16,23\%$$

- Ozonolisis *carbaryl* 20 mg/L selama 30 menit

$$\% \text{ Degradasi} = \frac{0,536 - 0,436}{0,536} \times 100\% = 18,6567\% = 18,66\%$$

- Ozonolisis *carbaryl* 20 mg/L selama 45 menit

$$\% \text{ Degradasi} = \frac{0,536 - 0,364}{0,536} \times 100\% = 32,0896\% = 32,09\%$$

- Ozonolisis *carbaryl* 20 mg/L selama 60 menit

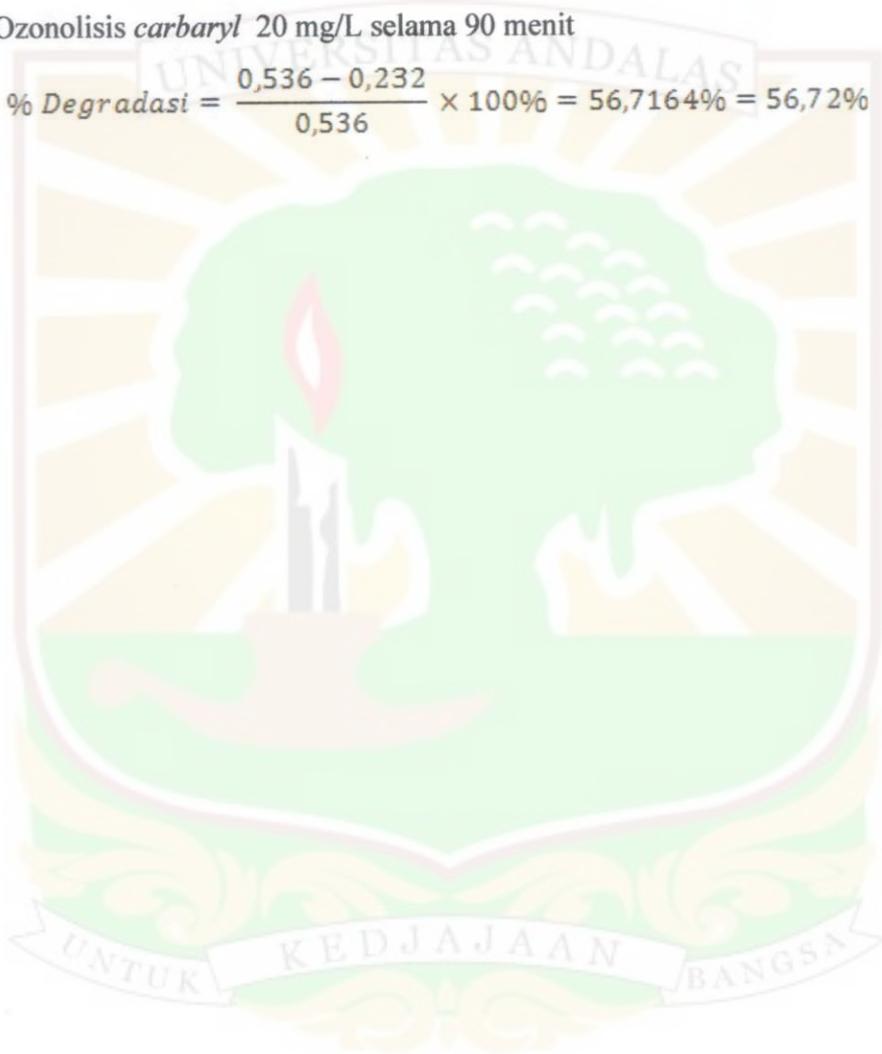
$$\% \text{ Degradasi} = \frac{0,536 - 0,341}{0,536} \times 100\% = 36,3806\% = 36,38\%$$

- Ozonolisis *carbaryl* 20 mg/L selama 75 menit

$$\% \text{ Degradasi} = \frac{0,536 - 0,291}{0,536} \times 100\% = 45,7090\% = 45,71\%$$

- Ozonolisis *carbaryl* 20 mg/L selama 90 menit

$$\% \text{ Degradasi} = \frac{0,536 - 0,232}{0,536} \times 100\% = 56,7164\% = 56,72\%$$



Lampiran 4. Data absorban dan perhitungan persentase degradasi *Carbaryl* 20 mg/L berdasarkan pengaruh waktu ozonolisis dengan penambahan 10,0 mg TiO₂-anatase.

Tabel 6. Data absorban dan persentase degradasi *Carbaryl* 20 mg/L berdasarkan pengaruh waktu ozonolisis dengan penambahan 10,0 mg TiO₂-anatase.

Waktu (menit)	Absorban Awal	Absorban Akhir	% Degradasi
0	0,633	0,633	0
15	0,633	0,503	20,54
30	0,633	0,432	31,75
45	0,633	0,340	46,29
60	0,633	0,295	53,40
75	0,633	0,246	61,14
90	0,633	0,173	72,67

$$\text{Persen degradasi} = \frac{A_{\text{awal}} - A_{\text{akhir}}}{A_{\text{awal}}} \times 100\%$$

- Ozonolisis *carbaryl* 20 mg/L selama 15 menit

$$\% \text{ Degradasi} = \frac{0,633 - 0,503}{0,633} \times 100\% = 20,5371\% = 20,54\%$$

- Ozonolisis *carbaryl* 20 mg/L selama 30 menit

$$\% \text{ Degradasi} = \frac{0,633 - 0,432}{0,633} \times 100\% = 31,7536\% = 31,75\%$$

- Ozonolisis *carbaryl* 20 mg/L selama 45 menit

$$\% \text{ Degradasi} = \frac{0,633 - 0,340}{0,633} \times 100\% = 46,2875\% = 46,29\%$$

- Ozonolisis *carbaryl* 20 mg/L selama 60 menit

$$\% \text{ Degradasi} = \frac{0,633 - 0,295}{0,633} \times 100\% = 53,3965\% = 53,40\%$$

- Ozonolisis *carbaryl* 20 mg/L selama 75 menit

$$\% \text{ Degradasi} = \frac{0,633 - 0,246}{0,633} \times 100\% = 61,1374\% = 61,14\%$$

- Ozonolisis *carbaryl* 20 mg/L selama 90 menit

$$\% \text{ Degradasi} = \frac{0,633 - 0,173}{0,633} \times 100\% = 72,6698\% = 72,67\%$$

