



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.

DEGRADASI SENYAWA CARBARYL SECARA SONOLISIS DAN OZONOLISIS SERTA PENDETEKSIANNYA MENGGUNAKAN SPEKTROFOTOMETER UV-VIS DAN HPLC

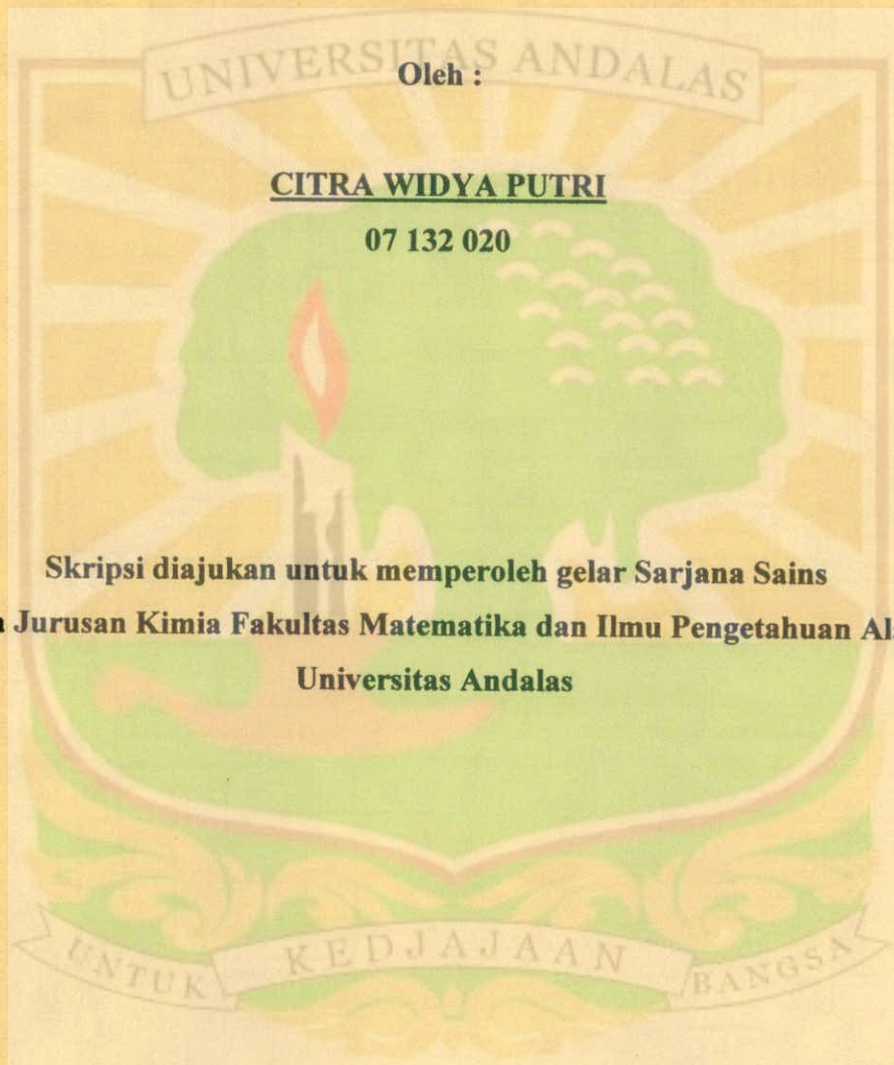
SKRIPSI



**CITRA WIDYA PUTRI
07 132 020**

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

**DEGRADASI SENYAWA CARBARYL SECARA SONOLISIS
DAN OZONOLISIS SERTA PENDETEKSIANNYA MENGGUNAKAN
SPEKTROFOTOMETER UV-VIS DAN HPLC**



Oleh :

CITRA WIDYA PUTRI

07 132 020

**Skripsi diajukan untuk memperoleh gelar Sarjana Sains
pada Jurusan Kimia Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam
Universitas Andalas**

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

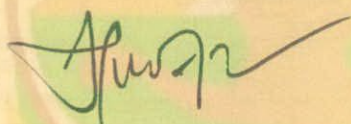
LEMBARAN PENGESAHAN

Degradasi Senyawa *Carbaryl* secara Sonolisis dan Ozonolisis serta Pendeteksiannya Menggunakan Spektrofotometer UV-Vis dan HPLC, skripsi oleh Citra Widya Putri (07132020), sebagai salah satu syarat untuk memperoleh gelar Sarjana Sains (S1) pada Jurusan Kimia Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam Universitas Andalas Padang telah diuji dan lulus pada tanggal **28 Juli 2011**.

Disetujui Oleh:

Pembimbing I

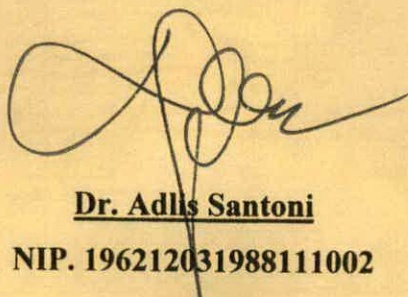
Pembimbing II



Prof. Dr. Safni, M.Eng
NIP : 19670512 199003 2001

Prof. Dr. Hamzar Suyani, M.Sc
NIP : 19491024 197602 1001

Mengetahui,
Ketua Jurusan Kimia
FMIPA Universitas Andalas



Dr. Adlis Santoni
NIP. 196212031988111002

ABSTRAK

DEGRADASI SENYAWA *CARBARYL* SECARA SONOLISIS DAN OZONOLISIS SERTA PENDETEKSIANNYA MENGGUNAKAN SPEKTROFOTOMETER UV-VIS DAN HPLC

Oleh:

Citra Widya Putri (07132020)

Dibimbing oleh: Prof. Dr. Safni, M.Eng dan Prof.Dr.Hamzar Suyani, M.Sc

Degradasi senyawa *Carbaryl* dalam pestisida Sevin 85 S telah dilakukan secara sonolisis menggunakan getaran ultrasonik dengan frekuensi 47 kHz dan ozonolisis menggunakan reaktor ozon. Hasil degradasi dideteksi menggunakan Spektrofotometer UV-Vis dan HPLC. Pengukuran dengan Spektrofotometer UV-Vis menunjukkan terjadinya penurunan absorban *Carbaryl* setelah degradasi. Pengukuran dengan HPLC menunjukkan penurunan tinggi puncak *Carbaryl* setelah degradasi dan terbentuknya senyawa intermediet. Degradasi *Carbaryl* 20 mg/L secara sonolisis pada suhu $45\pm 1^{\circ}\text{C}$ selama 180 menit tanpa penambahan TiO_2 -anatase mencapai 10,53% sedangkan dengan penambahan TiO_2 -anatase mencapai 28,72%. Degradasi *Carbaryl* 20 mg/L secara ozonolisis selama 90 menit tanpa penambahan TiO_2 -anatase mencapai 49,20% sedangkan dengan penambahan TiO_2 -anatase mencapai 71,70%. Metoda ozonolisis lebih efektif dibandingkan sonolisis dalam mendegradasi senyawa *Carbaryl*.

ABSTRACT

DEGRADATION OF *CARBARYL* BY SONOLYSIS AND OZONOLYSIS METHODE FOLLOWING ITS DETECTION BY UV-VIS SPECTROPHOTOMETER AND HPLC

By:

Citra Widya Putri (07132020)

Supervised by: Prof. Dr. Safni, M.Eng dan Prof.Dr.Hamzar Suyani, M.Sc

Degradation of *Carbaryl* compound in Sevin 85 pesticide had been done by sonolysis using ultrasonic with frequency of 47 kHz and ozonolysis using ozon reactor. Degradation product is detected using UV-Vis spectrophotometer and HPLC. Analysis using UV-Vis spectrophotometer showed the decreasing absorbance *Carbaryl* after degradation. Analysis using HPLC showed reduced peak height *Carbaryl* after degradation and formation of intermediates. Degradation of *Carbaryl* 20 mg/L at temperature $45 \pm 1^\circ\text{C}$, 180 minutes sonolysis, without addition anatase-TiO₂ percentage of degradation was 10,53% and with addition anatase-TiO₂ percentage of degradation was 28,72%. Degradation of *Carbaryl* 20 mg/L 90 minutes ozonolysis without addition anatase-TiO₂ , percentage of degradation was 49,20% and with addition anatase-TiO₂ percentage of degradation was 71,70%. Ozonolysis more effective than sonolysis in degradation of *Carbaryl*.

KATA PENGANTAR

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

Puji syukur kehadiran Allah SWT atas segala rahmat dan hidayah-Nya sehingga penulis dapat menyelesaikan skripsi ini dengan judul **“Degradasi Senyawa Carbaryl secara Sonolisis dan Ozonolisis serta Pendeteksiannya Menggunakan Spektrofotometer UV-Vis dan HPLC”**. Penulisan skripsi ini sebagai salah satu syarat untuk memperoleh gelar Sarjana Sains (S1) pada Jurusan Kimia Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam Universitas Andalas Padang.

Penyelesaian skripsi ini tidak lepas berkat dorongan dan bantuan berbagai pihak. Pada kesempatan ini penulis menyampaikan terima kasih kepada:

1. Kedua orang tua serta seluruh keluarga penulis atas bantuan moril maupun materil yang telah diberikan.
2. Ibu Prof. Dr. Safni, M.Eng dan Bapak Prof. Dr. Hamzar Suyani, M.Sc selaku Dosen Pembimbing yang telah bersedia memberikan bimbingan, arahan, motivasi dan bantuan pada penulis.
3. Bapak Dr. Adlis Santoni selaku ketua Jurusan Kimia fakultas MIPA Universitas Andalas yang telah memberikan dukungan dan kelancaran hingga penulis dapat menyelesaikan skripsi ini.
4. Bapak Dr. Mai Efdi selaku Koordinator Pendidikan Jurusan Kimia.
5. Ibu Imelda, M.Si selaku Dosen Pembimbing Akademik yang telah memberikan arahan dan bimbingan selama penulis mengikuti pendidikan.
6. Staf pengajar di Jurusan Kimia Fakultas MIPA Universitas Andalas, yang telah memberikan ilmu yang bermanfaat kepada penulis selama mengikuti pendidikan.
7. Analis laboratorium kimia Analitik Terapan serta pegawai Jurusan Kimia yang telah memberikan petunjuk dan bimbingannya.
8. Semua rekan penelitian di seluruh laboratorium jurusan Kimia yang telah memberikan bantuan baik moril maupun materil.

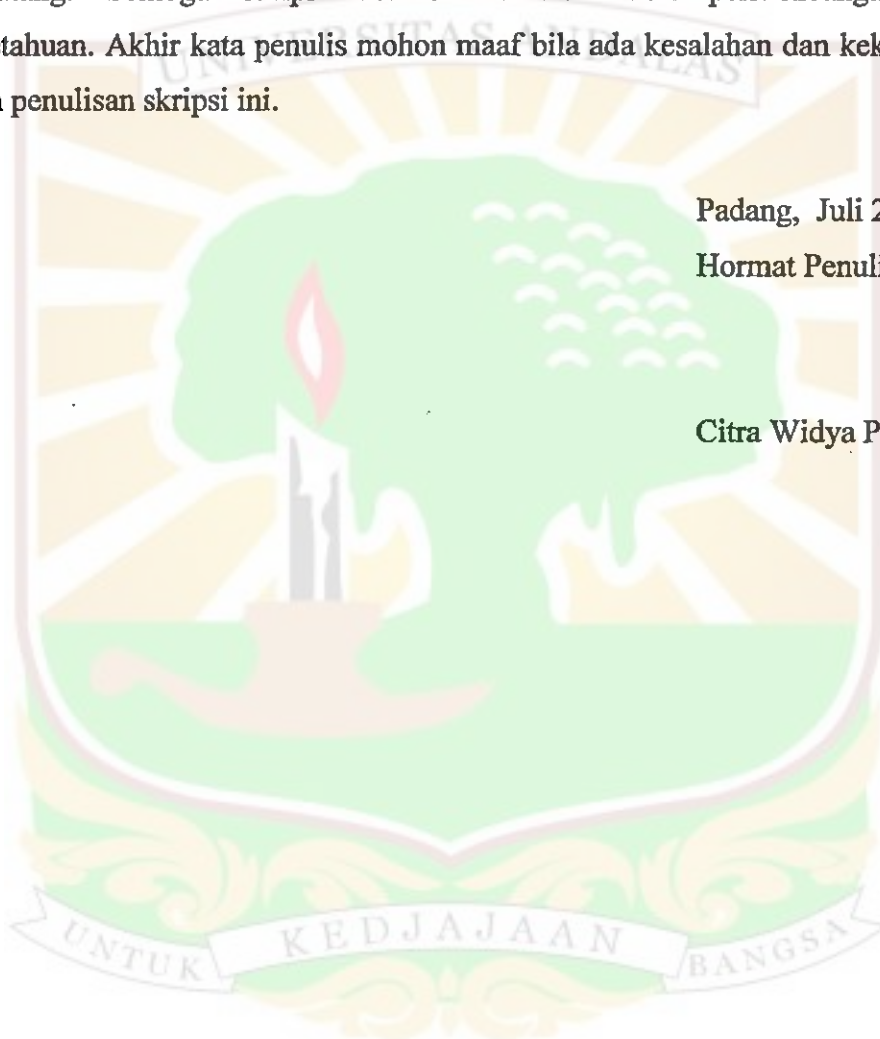
9. Seluruh pihak yang telah membantu dalam penyelesaian penelitian dan skripsi ini secara langsung maupun tidak langsung yang tidak bisa penulis sebutkan satu persatu.

Penulisan skripsi ini jauh dari kesempurnaan, untuk itu penulis sangat mengharapkan kritik dan saran yang membangun untuk perbaikan dimasa mendatang. Semoga skripsi ini bermanfaat untuk perkembangan ilmu pengetahuan. Akhir kata penulis mohon maaf bila ada kesalahan dan kekurangan dalam penulisan skripsi ini.

Padang, Juli 2011

Hormat Penulis,

Citra Widya Putri

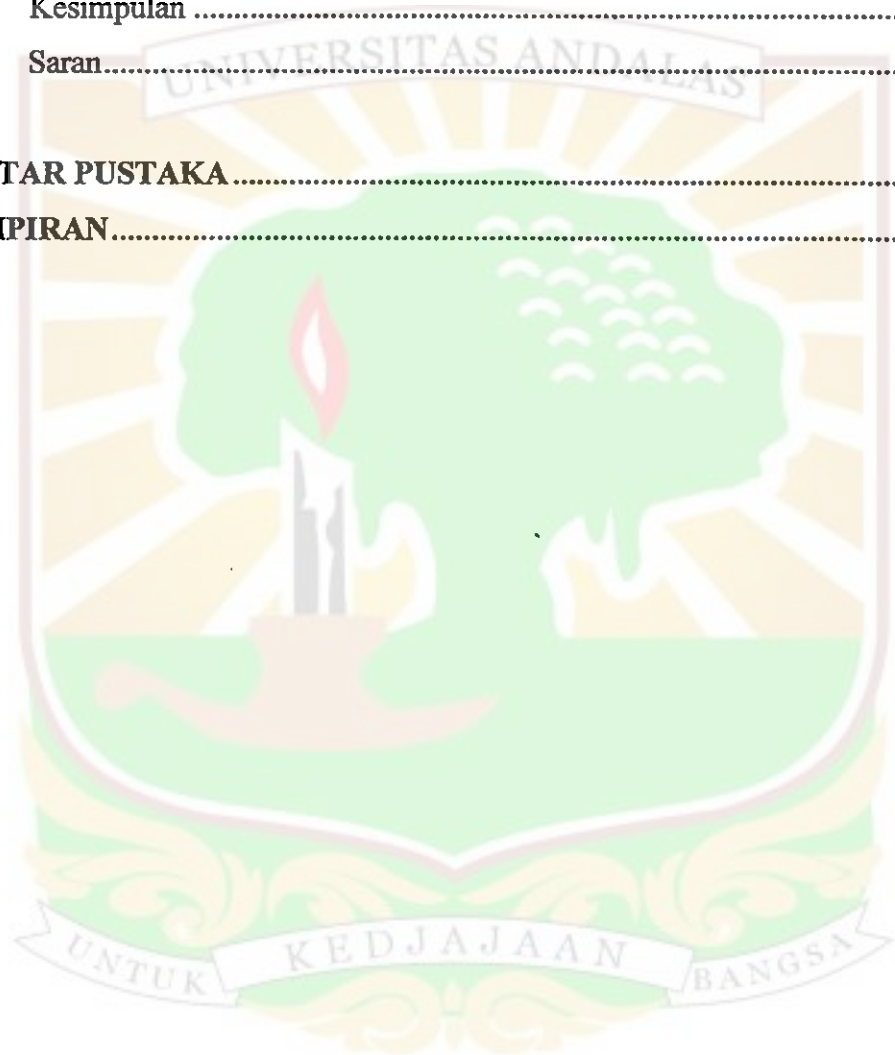


DAFTAR ISI

LEMBARAN PENGESAHAN	i
ABSTRAK	iii
ABSTRACT	iv
KATA PENGANTAR	v
DAFTAR ISI	vii
DAFTAR GAMBAR	x
DAFTAR TABEL	xi
DAFTAR LAMPIRAN	xii
I. PENDAHULUAN	
1.1 Latar Belakang	1
1.2 Rumusan Masalah	2
1.3 Tujuan Penelitian	2
1.4 Manfaat Penelitian	3
II. TINJAUAN PUSTAKA	
2.1 <i>Carbaryl</i>	4
2.2 Sonolisis.....	5
2.3 Ozonolisis	7
2.4 Titanium Dioksida	8
2.5 Spektrofotometer UV-Vis.....	9
2.6 <i>High Performance Liquid Chromatography (HPLC)</i>	10
III. METODOLOGI PENELITIAN	
3.1 Tempat dan Waktu Penelitian.....	12
3.2 Alat dan Bahan	12
3.3 Prosedur Kerja	12
3.3.1 Pembuatan Larutan <i>Carbaryl</i> 100 mg/L.....	12
3.3.2 Pengukuran Spektrum Serapan <i>Carbaryl</i>	13
3.3.3 Degradasi Senyawa <i>Carbaryl</i> Secara Sonolisis.....	13

a. Penentuan Suhu Optimum.....	13
b. Variasi Waktu Degradasi <i>Carbaryl</i> Secara Sonolisis Tanpa Penambahan TiO ₂ -anatase	13
c. Variasi Waktu Degradasi <i>Carbaryl</i> Secara Sonolisis Dengan Penambahan TiO ₂ -anatase.....	13
3.3.4 Degradasi Senyawa <i>Carbaryl</i> Secara Ozonolisis.....	14
a. Variasi Waktu Degradasi <i>Carbaryl</i> Secara Ozonolisis Tanpa Penambahan TiO ₂ -anatase	14
b. Variasi Waktu Degradasi <i>Carbaryl</i> Secara Ozonolisis Dengan Penambahan TiO ₂ -anatase	14
3.3.5 Pendeteksian Hasil Degradasi Senyawa <i>Carbaryl</i> Menggunakan HPLC.....	15
 IV. HASIL DAN DISKUSI	
4.1 Variasi Pelarut Etanol : Akuades.....	16
4.2 Spektrum <i>Carbaryl</i>	16
4.3 Degradasi Senyawa <i>Carbaryl</i> Secara Sonolisis.....	18
a. Pengaruh Suhu Terhadap Persentase Degradasi <i>Carbaryl</i> Secara Sonolisis Tanpa Penambahan TiO ₂ -anatase	18
b. Pengaruh Waktu Terhadap Persentase Degradasi <i>Carbaryl</i> Secara Sonolisis Tanpa Penambahan TiO ₂ -anatase	19
c. Pengaruh Waktu Terhadap Persentase Degradasi <i>Carbaryl</i> Secara Sonolisis Tanpa Penambahan TiO ₂ -anatase dan Dengan PenambahanTiO ₂ -anatase	20
4.4 Degradasi Senyawa <i>Carbaryl</i> Secara Ozonolisis	21
a. Pengaruh Waktu Terhadap Persentase Degradasi <i>Carbaryl</i> Secara Ozonolisis Tanpa Penambahan TiO ₂ -anatase.....	21
b. Pengaruh Waktu Terhadap Persentase Degradasi <i>Carbaryl</i> Secara Ozonolisis Tanpa Penambahan TiO ₂ -anatase dan Dengan PenambahanTiO ₂ -anatase	22
4.5 Spektrum <i>Carbaryl</i> Setelah Degradasi.....	23

4.6	Efektifitas Metoda Sonolisis dan Ozonolisis dalam Mendegradasi Senyawa <i>Carbaryl</i>	24
4.7	Hasil Degradasi Secara Sonolisis dan Ozonolisis Menggunakan HPLC	25
V. KESIMPULAN DAN SARAN		
5.1	Kesimpulan	27
5.2	Saran.....	27
DAFTAR PUSTAKA		28
LAMPIRAN.....		30



DAFTAR GAMBAR

Gambar 1.	Struktur <i>Carbaryl</i>	4
Gambar 2.	Tahapan degradasi <i>Carbaryl</i>	5
Gambar 3.	Reaksi degradasi menggunakan ozon	7
Gambar 4.	Struktur kristal (a) anatase (b) rutil (c) brokit.....	9
Gambar 5.	Spektrum serapan <i>Carbaryl</i> dengan variasi konsentrasi, 1) 10 mg/L, 2) 20 mg/L, 3) 30 mg/L, 4) 40 mg/L dan 5) 50 mg/L	17
Gambar 6.	Pengaruh suhu sonolisis terhadap persentase degradasi <i>Carbaryl</i> , selama 60 menit tanpa penambahan katalis	18
Gambar 7.	Pengaruh waktu sonolisis terhadap persentase degradasi <i>Carbaryl</i> , suhu 45 ± 1 °C tanpa penambahan katalis.....	19
Gambar 8.	Pengaruh waktu sonolisis terhadap persentase degradasi <i>Carbaryl</i> , suhu 45 ± 1 °C tanpa penambahan katalis dan dengan penambahan katalis.....	20
Gambar 9.	Pengaruh waktu ozonolisis terhadap persentase degradasi <i>Carbaryl</i> tanpa penambahan katalis.....	21
Gambar 10.	Pengaruh waktu ozonolisis terhadap persentase degradasi <i>Carbaryl</i> tanpa penambahan katalis dan dengan penambahan katalis.....	22
Gambar 11.	Spektrum serapan <i>Carbaryl</i> . 1) awal, 2) sonolisis, 3) ozonolisis	23
Gambar 12.	Kromatogram <i>Carbaryl</i> . a) awal, b) sonolisis, c) ozonolisis.	25
Gambar 13.	Kurva kalibrasi standar <i>Carbaryl</i>	30

DAFTAR TABEL

Tabel 1.	Data perbandingan variasi pelarut etanol : akuades.....	16
Tabel 2.	Efektifitas sonolisis dan ozonolisis terhadap persentase degradasi <i>Carbaryl</i> dengan dan tanpa penambahan TiO_2 -anatase pada waktu 90 menit	24
Tabel 3.	Data nilai absorban <i>Carbaryl</i> pada variasi konsentrasi	30
Tabel 4.	Data nilai absorban dan persentase degradasi <i>Carbaryl</i> 20 mg/L secara sonolisis dengan variasi suhu selama 60 menit tanpa penambahan TiO_2 -anatase.....	32
Tabel 5.	Data nilai absorban dan persentase degradasi <i>Carbaryl</i> 20 mg/L secara sonolisis dengan variasi waktu pada suhu 45 ± 1 °C tanpa penambahan TiO_2 -anatase.....	34
Tabel 6.	Data nilai absorban dan persentase degradasi <i>Carbaryl</i> 20 mg/L secara sonolisis dengan variasi waktu pada suhu 45 ± 1 °C dengan penambahan 10 mg TiO_2 -anatase.....	36
Tabel 7.	Data nilai absorban dan persentase degradasi <i>Carbaryl</i> 20 mg/L secara ozonolisis dengan variasi waktu tanpa penambahan TiO_2 -anatase.	38
Tabel 8.	Data nilai absorban dan persentase degradasi <i>Carbaryl</i> 20 mg/L secara ozonolisis dengan variasi waktu dengan penambahan TiO_2 -anatase.	40

DAFTAR LAMPIRAN

Lampiran 1.	Kurva kalibrasi dan perhitungan absortivitas molar (ϵ).....	30
Lampiran 2.	Perhitungan persentase degradasi senyawa <i>Carbaryl</i> secara sonolisis dengan variasi suhu selama 60 menit tanpa penambahan TiO_2 -anatase.....	32
Lampiran 3.	Perhitungan persentase degradasi senyawa <i>Carbaryl</i> secara sonolisis dengan variasi waktu pada suhu 45 ± 1 °C tanpa penambahan TiO_2 -anatase.....	34
Lampiran 4.	Perhitungan persentase degradasi senyawa <i>Carbaryl</i> secara sonolisis dengan variasi waktu pada suhu 45 ± 1 °C dengan penambahan TiO_2 -anatase.....	36
Lampiran 5.	Perhitungan persentase degradasi senyawa <i>Carbaryl</i> secara ozonolisis dengan variasi waktu tanpa penambahan TiO_2 -anatase.....	38
Lampiran 6.	Perhitungan persentase degradasi senyawa <i>Carbaryl</i> secara ozonolisis dengan variasi waktu dengan penambahan TiO_2 -anatase.....	40

I. PENDAHULUAN

1.1 Latar Belakang

Pestisida memiliki peranan penting dalam upaya meningkatkan produksi pertanian. Pestisida merupakan semua zat kimia yang digunakan untuk memberantas atau mencegah hama yang merusak tanaman, memberantas rerumputan, mematikan daun dan mencegah pertumbuhan yang tidak diinginkan. Untuk melindungi keselamatan manusia, sumber-sumber kekayaan perairan, fauna dan flora serta untuk menghindari kontaminasi lingkungan, diperlukan peraturan dalam penggunaannya.

Penggunaan pestisida dalam kehidupan sehari-hari tidak bisa dihindari lagi, terutama dalam bidang pertanian. Pestisida biasanya berfungsi untuk mematikan hama, sehingga dapat menaikkan pendapatan hasil panen. Penggunaan pestisida dalam bidang pertanian dengan keadaan terkontrol dan tidak berlebihan tidak akan menimbulkan dampak buruk terhadap lingkungan. Akan tetapi sebaliknya, penggunaan pestisida yang tidak terkontrol akan menimbulkan dampak yang buruk terhadap lingkungan. Dampak yang ditimbulkan seperti pencemaran air, tanah dan udara yang efeknya dapat menyebabkan keseimbangan ekosistem terganggu. Disamping itu, terdapatnya residu pestisida dalam air dapat menimbulkan bahaya bagi kesehatan. Hal ini disebabkan karena makhluk hidup yang mengkonsumsi air tercemar residu pestisida akan keracunan akibat menumpuknya pestisida di dalam tubuh yang tidak dapat terurai dengan sempurna¹.

Carbaryl beracun bagi manusia, menyebabkan gangguan pada darah, saraf dan sistem reproduksi. Residu pestisida tersebut dapat mencemari ekosistem perairan. Untuk itu diperlukan metoda untuk mengatasi permasalahan limbah tersebut.

Berbagai upaya dilakukan untuk pengolahan limbah, seperti pengendapan dan metoda lumpur aktif. Namun metoda tersebut memiliki kekurangan, diantaranya diperlukan areal instalasi pengolahan limbah yang relatif luas, proses lumpur aktif berlangsung dalam waktu yang cukup lama, timbulnya limbah baru

yang memerlukan proses lanjutan. Suatu alternatif dalam menjawab permasalahan tersebut adalah dengan proses oksidasi lanjut. Proses oksidasi lanjut akan menguraikan senyawa organik berbahaya tanpa menghasilkan limbah baru. Contoh proses oksidasi lanjut tersebut antara lain sonolisis dan ozonolisis².

Sonolisis merupakan metoda yang digunakan untuk mendegradasi senyawa organik dalam media air dengan menggunakan getaran ultrasonik yang beroperasi pada frekuensi antara 20 kHz-1 MHz. Efek dari sonolisis pada larutan adalah memecah air menjadi radikal OH dan H, dimana radikal-radikal tersebut dapat merusak senyawa organik dalam larutan. Ozonolisis merupakan suatu metoda degradasi senyawa organik dengan menggunakan ozon (O₃). Dimana terjadi pemutusan ikatan C=C sehingga menghasilkan ikatan rangkap C=O. Untuk mendapatkan hasil dekomposisi yang efektif maka ditambahkan TiO₂-anatase, dimana TiO₂-anatase merupakan katalis yang terbukti dapat mengkatalisis dekomposisi senyawa organik^{3,4,5}.

Berdasarkan hal tersebut, maka akan dilakukan penelitian untuk membandingkan kemampuan metoda sonolisis dan ozonolisis dalam mendegradasi senyawa *Carbaryl*. Untuk mendeteksi hasil degradasi digunakan Spektrofotometer UV-Vis dan *High Performance Liquid Chromatography* (HPLC).

1.2 Rumusan Masalah

Masalah yang akan diteliti dalam penelitian ini adalah mengetahui seberapa besar senyawa *Carbaryl* dalam pestisida Sevin 85 S yang dapat didegradasi dengan menggunakan metoda sonolisis dan ozonolisis, tanpa penambahan TiO₂-anatase dan dengan penambahan TiO₂-anatase.

1.3 Tujuan Penelitian

Penelitian ini bertujuan untuk membandingkan keefektifan metoda sonolisis dan ozonolisis dalam mendegradasi senyawa *Carbaryl*, dimana pendeteksiannya menggunakan Spektrofotometer UV-Vis dan HPLC.

1.4 Manfaat Penelitian

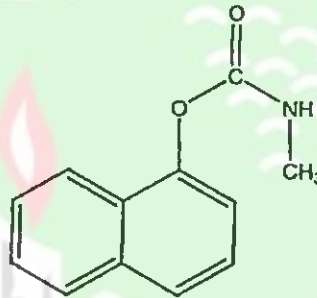
Penelitian ini diharapkan dapat memberikan informasi tentang kondisi optimum untuk mendegradasi senyawa *Carbaryl* sehingga dapat dijadikan salah satu dasar rujukan dalam mengatasi limbah pestisida yang terdapat di lingkungan.



II. TINJAUAN PUSTAKA

2.1 *Carbaryl*

Carbaryl merupakan pestisida golongan karbamat. *Carbaryl* mempunyai rumus umum $C_{12}H_{11}NO_2$. Nama kimia *Carbaryl* adalah *1-naphthyl-N-methyl carbamate*. *Carbaryl* berbentuk kristal putih atau abu-abu. *Carbaryl* memiliki berat molekul 201,2 g/mol dan titik didih *Carbaryl* 142°C. Kelarutan dalam air 104 mg/L pada suhu 25°C. Struktur molekul *Carbaryl* dapat dilihat pada Gambar 1⁶.



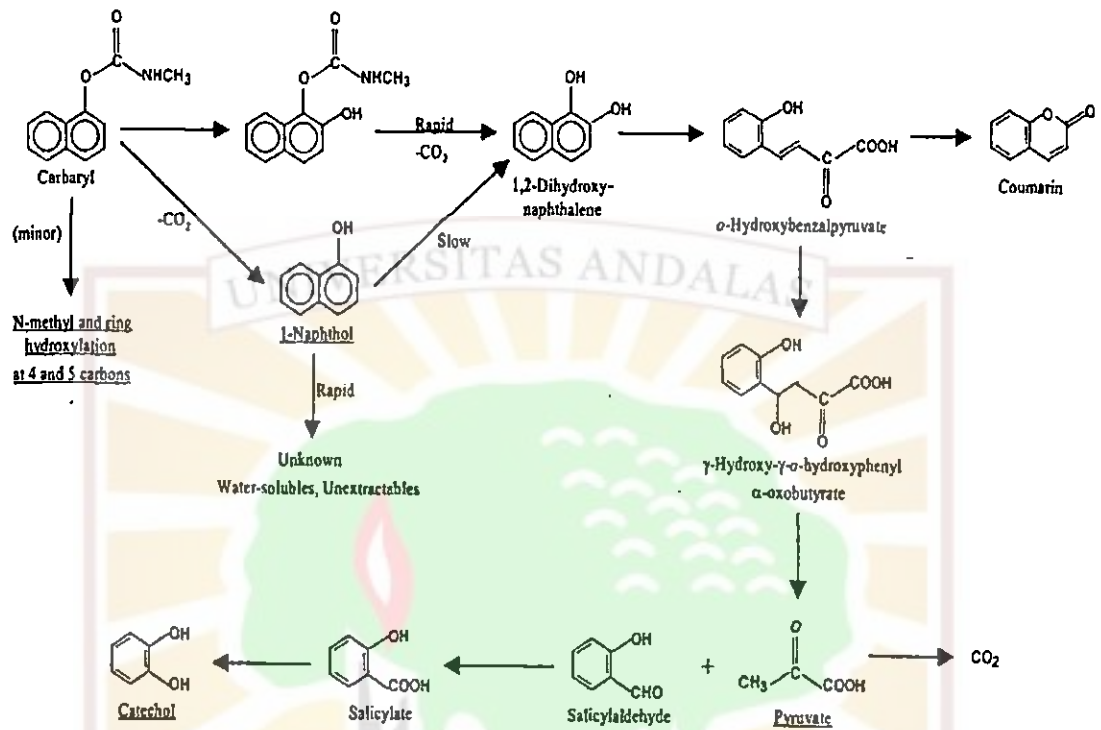
Gambar 1. Struktur *Carbaryl*

Carbaryl pertama kali disintesis oleh Dr.A.J. Lambrech pada tahun 1953 dan digunakan sebagai insektisida pada tahun 1958. *Carbaryl* merupakan zat aktif yang terdapat dalam beberapa merk dagang seperti Sevin 85 S, Adios, Carbamec dan Slam. *Carbaryl* digunakan sebagai insektisida untuk mengendalikan hama pada tanaman jagung, kacang tanah, kapas, kedelai, kelapa, kelapa sawit, lada, tebu, teh dan tembakau⁷.

Carbaryl kurang larut dalam air, kelarutannya meningkat dengan kenaikan temperatur dan jumlah pelarut organik yang digunakan. *Carbaryl* larut dalam etanol, petroleum eter, dietil eter dan kloroform.

Carbaryl dapat terdegradasi dengan adanya radikal OH, penguraian oleh cahaya dan aktifitas mikroba. Kecepatan degradasi lebih cepat pada keadaan panas. *Carbaryl* mudah teradsorpsi pada tanah, terutama tanah yang mengandung senyawa organik⁸.

Tahapan degradasi *Carbaryl* di dalam tanah dapat dilihat pada Gambar 2. Prosesnya meliputi pemecahan cincin naftalen pada molekul *Carbaryl*⁹.



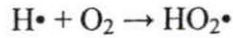
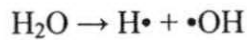
Gambar 2. Tahapan degradasi *Carbaryl*

Setelah proses degradasi dihasilkan senyawa organik berantai pendek dan lebih sederhana. Degradasi *Carbaryl* menghasilkan senyawa 1-naftol sebagai produk utama¹.

2.2 Sonolisis

Sonolisis merupakan metoda yang digunakan untuk mendegradasi senyawa organik dalam media air. Sonolisis menggunakan gelombang ultrasonik yang beroperasi pada frekuensi antara 20 kHz - 1 MHz. Ketika gelombang ultrasonik diberikan pada larutan akan menghasilkan gelembung kavitasi, energi dari gelombang tersebut diubah menjadi energi panas untuk reaksi kimia. Pada keadaan tertentu, dengan meningkatnya gelembung kavitasi akan menyebabkan meningkatnya temperatur dan tekanan, sehingga menyebabkan terbentuknya radikal H dan radikal OH. Radikal OH dapat menyerang di permukaan dan di dalam larutan¹⁰.

Selama terjadinya efek kavitasi, air akan terpecah menjadi radikal H dan radikal OH¹¹. Reaksi pembentukan radikal dari sonolisis air :



Efek dari radikal H dan radikal OH dapat mengubah hidrokarbon, pestisida, fenol, bahan peledak dan ester menjadi asam organik berantai pendek, CO₂ dan ion anorganik sebagai produk akhir. Sonolisis dapat menguraikan senyawa berbahaya dari air limbah, mengubahnya menjadi senyawa yang lebih sederhana tanpa diperlukan penanganan lebih lanjut².

Sonolisis merupakan metoda yang efektif untuk mengatasi permasalahan limbah yang tercemar oleh hidrokarbon, biasanya digunakan untuk mendegradasi senyawa alifatik, aromatik, halogen dan beberapa jenis pestisida. Mekanisme dari sonolisis berdasarkan pada pembentukan radikal OH dengan adanya efek kavitasi. Gelombang ultrasonik pada larutan menyebabkan kavitasi yaitu pembentukan, pertumbuhan dan meledaknya gelembung dalam larutan¹².

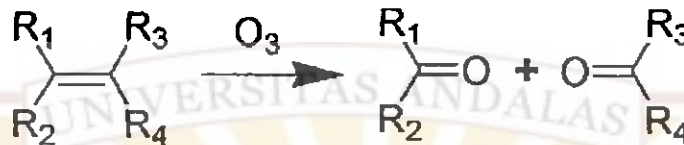
Kavitasi memberikan efek fisika dan kimia tertentu yang berperan dalam proses degradasi senyawa. Efek fisika yang ditimbulkan dari proses kavitasi adalah meningkatnya reaktivitas katalis melalui perluasan permukaan, sedangkan efek kimia yang terjadi adalah meningkatnya kecepatan reaksi pembentukan spesies aktif yang berperan dalam mendegradasi senyawa.

Pemberian getaran ultrasonik pada larutan menginisiasi proses kavitasi. Jika dalam air terdapat senyawa organik, diharapkan akan terjadi degradasi dan pada akhirnya termineralisasi sempurna. Kondisi ekstrim yang dihasilkan kavitasi akustik menginisiasi destruksi kontaminan organik melalui tiga jalur yang berbeda yaitu oksidasi oleh radikal OH, oksidasi air superkritis dan pirolisis. Mekanisme pirolisis lebih dominan untuk kontaminan berkonsentrasi tinggi, sedangkan radikal OH lebih dominan untuk kontaminan dengan konsentrasi rendah. Mekanisme destruksi utama adalah oksidasi radikal OH¹³.

Efisiensi sonolisis berkurang pada suhu tinggi, hal ini disebabkan karena pada suhu tinggi efek kavitasi dari ultrasonik menjadi lemah karena gelembung yang dihasilkan menjadi kecil dan telah menguap dari larutan sebelum mengalami pertumbuhan dan akhirnya pecah.

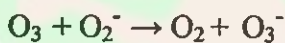
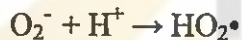
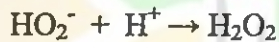
2.3 Ozonolisis

Metoda ozonolisis merupakan suatu metoda degradasi senyawa organik dengan menggunakan ozon (O_3). Dimana terjadi pemutusan ikatan $C=C$ menghasilkan ikatan rangkap $C=O$, dapat dilihat pada Gambar 3. Hasil dari degradasi ini tergantung pada jenis ikatan rangkap yang teroksidasi.



Gambar 3. Reaksi degradasi menggunakan ozon

Dalam pelarut air, ozon dapat diuraikan oleh ion hidroksida (OH^-) atau basa konjugasi dari H_2O_2 (HO_2^-) menjadi radikal HO_2 dan radikal OH seperti reaksi berikut¹¹:



Ozon dapat melakukan oksidasi secara langsung dan tidak langsung. Reaksi oksidasi langsung, karena sifat ozon yang memiliki potensial oksidasi yang tinggi. Reaksi oksidasi tidak langsung, karena molekul ozon dapat terurai membentuk radikal bebas yang bereaksi cepat untuk mengoksidasi senyawa organik dan anorganik.

Proses ozonolisis melalui reaksi pada ikatan rangkap senyawa organik kompleks menghasilkan dua molekul sederhana yang memiliki bentuk dan karakteristik molekul yang berbeda dengan senyawa awal. Jika bereaksi dengan senyawa lain, maka ozon akan menghancurkan senyawa tersebut. Produk akhir jika molekul organik bereaksi dengan ozon adalah karbon dioksida dan air¹⁴.

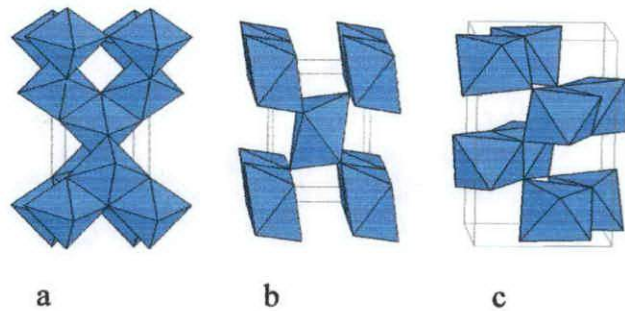
Ozon merupakan oksidator kuat dengan potensial oksidasi 2,07 mV. Ozon memiliki kereaktifan kimia yang tinggi karena memiliki konfigurasi elektron yang stabil. Ozon sangat efektif untuk pengolahan air minum dan pengolahan air limbah karena ozon memiliki potensial oksidasi yang tinggi¹⁴. Ozon dapat mendegradasi residu pestisida seperti metil-parathion, parathion, diazion, dan sipermethrin. Mekanisme degradasi disebabkan karena adanya radikal OH yang merusak senyawa organik tersebut¹⁵.

2.4 Titanium dioksida

Titanium dioksida (TiO_2) merupakan katalis semikonduktor yang paling umum digunakan dan merupakan pilihan yang terbaik dari berbagai jenis katalis semikonduktor yang ada. Hal ini dikarenakan TiO_2 bersifat non toksik, relatif murah, dapat dipakai ulang, daya tahan dan resisten terhadap korosi, serta punya kestabilan termal¹⁶. Titanium dioksida biasanya terdapat dalam bentuk bubuk yang sulit larut dalam air. TiO_2 memiliki berat molekul 79,87 g/mol dimana kadar Ti 59,95% dan kadar O 40,05%. Titik leleh dari TiO_2 adalah 1870 °C serta hanya dapat larut dalam H_2SO_4 pekat.

Dengan adanya sinar UV, maka permukaan TiO_2 dapat menginisiasi reaksi kimiawi. Permukaan TiO_2 menghasilkan pasangan elektron dan lubang positif pada permukaan. Elektron (e) akan tereksitasi ke pita konduksi meninggalkan lubang positif (h+) pada pita valensi. Lubang positif ini memiliki afinitas yang tinggi terhadap oksigen dalam molekul H_2O yang teradsorpsi pada permukaan semikonduktor, sehingga akan membentuk radikal OH. Radikal OH merupakan spesies yang sangat reaktif menyerang molekul-molekul organik dan mendegradasinya menjadi CO_2 dan H_2O ¹⁷.

Aktivitas katalitik TiO_2 dipengaruhi oleh bentuk kristal, luas permukaan, distribusi ukuran partikel, dan densitinya. Tiga macam bentuk kristal TiO_2 yang telah dikenal yaitu anatase, rutil dan brokit. Kristal anatase berbentuk tetragonal yang pembuatannya dilakukan dengan pemanasan pada temperatur 400-600°C. Kristal rutil berbentuk tetragonal dibuat pada temperatur 700-1200°C, dan TiO_2 brokit berbentuk orthorombik pemanasannya diatas 1200°C. Struktur kristal TiO_2 dapat dilihat pada Gambar 4¹⁸.



Gambar 4. Struktur kristal (a) anatase (b) rutil (c) brokit

2.5. Spektrofotometer UV-Vis

Spektrofotometer merupakan instrumen yang digunakan untuk mengukur transmittansi atau absorbansi suatu sampel sebagai fungsi panjang gelombang. Spektrofotometer dapat dikelompokkan menjadi instrumen berkas tunggal dan berkas rangkap. Instrumen berkas tunggal biasanya dijalankan secara manual, sedangkan instrumen berkas rangkap merupakan perekaman otomatis terhadap spektrum, namun dimungkinkan untuk merekam suatu spektrum dengan instrumen berkas tunggal¹⁹.

Spektrofotometer terdiri dari spektrometer dan fotometer. Spektrometer menghasilkan sinar dari spektrum dengan panjang gelombang tertentu sedangkan fotometer adalah alat pengukur intensitas cahaya yang ditransmisikan atau diabsorpsi. Spektrofotometer digunakan untuk mengukur energi sinar secara relatif jika energi tersebut ditransmisikan, direfleksikan atau diemisikan sebagai fungsi dari panjang gelombang. Pada spektrofotometer panjang gelombang yang benar-benar terseleksi dapat diperoleh dengan bantuan alat pengurai cahaya²⁰.

Suatu spektrofotometer tersusun dari sumber spektrum tampak yang kontiniu, monokromator, sel pengabsorpsi untuk larutan sampel atau blanko dan suatu alat untuk mengukur perbedaan absorpsi antara sampel dan blanko. Sumber cahaya yang biasa digunakan pada spektroskopi sinar tampak adalah lampu wolfram dan untuk daerah UV adalah lampu hidrogen atau lampu deuterium. Monokromator digunakan untuk memperoleh sumber sinar yang monokromatis. Alatnya berupa prisma ataupun grating. Untuk mengarahkan sinar monokromatis yang diinginkan dari hasil penguraian ini dapat digunakan celah. Jika celah posisinya tetap, maka prisma atau grating yang dirotasikan untuk mendapatkan

panjang gelombang yang diinginkan. Sel absorpsi, pada pengukuran di daerah sinar tampak digunakan kuvet kaca, tetapi untuk pengukuran di daerah UV digunakan sel kuarsa karena kaca tidak tembus cahaya pada daerah ini. Umumnya tebal kuvet adalah 10 mm. Kuvet yang biasa digunakan berbentuk persegi, tetapi bentuk silinder juga dapat digunakan. Detektor berperan dalam memberikan respon terhadap cahaya pada berbagai panjang gelombang²⁰.

Semua molekul dapat mengabsorpsi radiasi dalam daerah UV-Vis karena mereka mengandung elektron, baik bersama maupun sendiri yang dapat tereksitasi ke tingkat yang lebih tinggi. Panjang gelombang dimana absorpsi itu terjadi tergantung pada berapa kuat elektron itu terikat dalam molekul itu. Elektron dalam suatu ikatan kovalen tunggal terikat dengan kuat dan diperlukan radiasi berenergi tinggi atau panjang gelombang yang pendek untuk eksitasinya.

Hubungan antara konsentrasi dan tingkat absorpsi dikenal dengan dengan hukum Lambert Beer, yaitu : $A = \epsilon \cdot b \cdot c$, dimana A merupakan absorban, ϵ merupakan serapan spesifik ($M^{-1}cm^{-1}$), b menunjukkan lajur larutan (cm) dan c menyatakan konsentrasi (M)¹⁹.

2.6 High Performance Liquid Chromatography (HPLC)

Kromatografi adalah teknik pemisahan campuran berdasarkan perbedaan distribusi dari komponen-komponen campuran tersebut diantara dua fase yaitu fase diam dan fase gerak. Proses-proses distribusi fasa pada kromatografi yaitu *adsorption*, *ion exchange*, *partition* dan *size exclusion*. Kelebihan HPLC antara lain mampu memisahkan molekul-molekul dari suatu campuran, mudah melaksanakannya, kecepatan analisis dan kepekaan yang tinggi, dapat dihindari terjadinya dekomposisi bahan yang dianalisis, resolusi yang baik, dapat digunakan bermacam-macam detektor serta kolom dapat digunakan kembali.

HPLC berbeda dengan kromatografi cair klasik, dimana pada HPLC laju alir dipertinggi dengan tekanan tinggi. HPLC digunakan untuk zat yang tidak mudah menguap dan zat yang secara termal tidak stabil. HPLC sangat selektif hanya memerlukan sampel berjumlah sedikit serta dapat digunakan untuk analisis kualitatif dan kuantitatif. Analisis kualitatif berdasarkan waktu retensi yang selalu konstan dalam setiap kondisi kromatografi yang sama dan dapat digunakan

untuk identifikasi. Analisis kuantitatif berdasarkan luas puncak yang sebanding dengan jumlah sampel yang diinjeksikan dan dapat digunakan untuk menghitung konsentrasi.

Instrumentasi HPLC terdiri dari penampung pelarut, sistim pembuangan gas, pompa, prakolom, sistim injeksi, kolom dan detektor. Penampung pelarut dapat menampung 2 liter pelarut. Gas yang terlarut dalam pelarut dapat dikeluarkan dengan sistim pembuangan gas yang bekerja berangkain dengan pompa vakum. Sistim pembuangan gas sangat penting karena adanya gas dalam pelarut akan mengganggu proses pemisahan. Pemisahan dengan komposisi pelarut yang sama dari awal hingga akhir pemisahan disebut elusi isokratik, sedangkan elusi gradien menggunakan lebih dari satu pelarut dengan berbagai perubahan komposisi aliran. Pelarut dialirkan ke botol penyampur pada berbagai laju aliran. Sebagian besar pompa HPLC mempunyai keluaran tekanan 1000-6000 psi dan mampu menghasilkan aliran sampai 20 ml/menit. Pompa jenis puntiran sekrup (*screw driven pump*) dan pompa tarik dorong (*reciprocating pump*) sering digunakan. *Screw driven pump* menghasilkan pengaliran pelarut bebas ketukan, sedangkan *reciprocating pump* lebih sering digunakan meskipun menghasilkan aliran berketukan yang kemudian harus dihilangkan. *Reciprocating pump* lebih banyak digunakan karena dapat menggunakan volume yang tidak terbatas dan juga gradien elusi hanya dapat dilakukan dengan sistim *reciprocating pump*. Prakolom berisi fasa diam yang sama dengan kolom kromatografinya hanya saja ukurannya lebih besar. Peranan prakolom untuk menghilangkan pengotor pada pelarut. Sampel dimasukkan dalam sistim injeksi dengan penyuntik. Dalam sistim injeksi sampel dapat ditampung mencapai 2-100 μ l. Kolom yang digunakan dapat berupa gelas atau baja tidak berkarat. Panjang kolom bervariasi dari 15-150 cm. Pengisi kolom biasanya adalah silika gel. Detektor yang digunakan tergantung pada tipe sampel yang dipisahkan. Detektor UV umumnya digunakan untuk analisis bahan organik yang memiliki gugus fungsi²⁰.

Kondisi optimum untuk analisis *Carbaryl* menggunakan HPLC dengan detektor UV pada panjang gelombang 280 nm, fasa gerak metanol : air (3:2), laju alir 1 mL/min, kolom C18, suhu kolom 35°C, volume injeksi 20 μ L²¹.

III. METODOLOGI PENELITIAN

3.1 Tempat dan Waktu Penelitian

Penelitian ini dilakukan di Laboratorium Kimia Analisis Terapan Jurusan Kimia Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Andalas, Padang, pada bulan Februari sampai Juni 2011.

3.2 Alat dan Bahan

3.2.1 Alat

Alat yang digunakan adalah Ultrasonic VC-1 dengan frekuensi 47 kHz daya 110 Watt (As One Comp, Japan), reaktor ozon (Bioozon space age sterilizer, Natural Health Science Sdn, Bhd, Malaysia), Spektrofotometer UV-Vis (UV-1700 Pharmaspec UV-Vis Spectrophotometer, Shimadzu), HPLC (Shimadzu), membran filter (Whatman 0,2 μm nylon) dan sentrifus (Profuge Model PRF 6 Kp, Korea), neraca analitik, termometer dan peralatan gelas.

3.2.2 Bahan

Bahan yang digunakan pada penelitian ini adalah senyawa *Carbaryl* dalam pestisida Sevin 85 S dengan bahan aktif *Carbaryl* 85% (PT. Bayer Indonesia), TiO_2 -Anatase (Ishihara Sangyo, Ltd, Japan), metanol untuk HPLC (PT. Merck Indonesia), etanol dan akuades.

3.3 Prosedur Kerja

3.3.1 Pembuatan Larutan *Carbaryl* 100 mg/L

Untuk membuat larutan *Carbaryl* 100 mg/L, dilarutkan sebanyak 0,0118 gram Sevin 85 S, lalu dimasukkan ke dalam labu ukur 100 mL. Pembuatan variasi pelarut perlu dilakukan karena *Carbaryl* sukar larut dalam akuades. Berbagai perbandingan pelarut etanol : akuades dilakukan untuk melarutkan *Carbaryl*.

3.3.2 Pengukuran Spektrum Serapan *Carbaryl*

Penentuan panjang gelombang maksimum dilakukan dengan mengukur spektrum serapan *Carbaryl* 10, 20, 30, 40 dan 50 mg/L dengan spektrofotometer UV-Vis pada daerah UV. Kemudian diambil data absorban pada panjang gelombang yang memberikan serapan maksimum.

3.3.3 Degradasi Senyawa *Carbaryl* Secara Sonolisis

a. Penentuan Suhu Optimum

Larutan *Carbaryl* 20 mg/L sebanyak 20 ml dimasukkan ke dalam botol sonolisis. Setelah itu dilakukan degradasi secara sonolisis pada variasi suhu $25\pm 1^\circ\text{C}$, $30\pm 1^\circ\text{C}$, $35\pm 1^\circ\text{C}$, $40\pm 1^\circ\text{C}$, $45\pm 1^\circ\text{C}$, $50\pm 1^\circ\text{C}$ selama 60 menit. Absorban masing-masing larutan yang telah disonolisis ditentukan dengan spektrofotometer UV-Vis dan dilakukan perhitungan persentase degradasinya. Sehingga didapatkan suhu optimum.

b. Variasi Waktu Degradasi *Carbaryl* Secara Sonolisis Tanpa Penambahan TiO_2 -anatase

Larutan *Carbaryl* 20 mg/L sebanyak 20 ml dimasukkan ke dalam botol sonolisis. Setelah itu dilakukan degradasi secara sonolisis pada suhu optimum dengan variasi waktu 30, 60, 90, 120, 150 dan 180 menit. Absorban masing-masing larutan yang telah disonolisis ditentukan dengan spektrofotometer UV-Vis dan dilakukan perhitungan persentase degradasinya.

c. Variasi Waktu Degradasi *Carbaryl* Secara Sonolisis Dengan Penambahan TiO_2 -anatase

Larutan *Carbaryl* 20 mg/L sebanyak 20 ml dimasukkan ke dalam botol sonolisis dan ditambahkan 10 mg TiO_2 -anatase. Setelah itu dilakukan degradasi secara sonolisis pada suhu optimum dengan variasi waktu 30, 60, 90, 120, 150 dan 180 menit. Hasil sonolisis disaring dengan membran filter untuk memisahkan TiO_2 -anatase dari larutan. Absorban masing-masing larutan yang telah disonolisis diukur dengan spektrofotometer UV-Vis dan dilakukan perhitungan persentase

degradasinya. Pada larutan yang memiliki persentase degradasi yang paling tinggi dilakukan pengukuran dengan HPLC.

3.3.4 Degradasi Senyawa *Carbaryl* Secara Ozonolisis

a. Variasi Waktu Degradasi *Carbaryl* Secara Ozonolisis Tanpa Penambahan TiO_2 -anatase

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

b. Variasi Waktu Degradasi *Carbaryl* Secara Ozonolisis Dengan Penambahan TiO_2 -anatase

Larutan *Carbaryl* 20 mg/L sebanyak 20 dimasukkan ke dalam erlenmeyer. Kemudian ke dalam larutan ditambahkan 10 mg TiO_2 -anatase. Selanjutnya diozonolisis dengan mengalirkan ozon pada larutan dengan variasi waktu 15, 30, 45, 60, 75 dan 90 menit. Hasil ozonolisis disentrifus selama 20 menit untuk memisahkan TiO_2 -anatase dari larutan. Absorban masing-masing larutan diukur dengan spektrofotometer UV-Vis selanjutnya dilakukan perhitungan persentase degradasinya. Pada larutan yang memiliki persentase degradasi yang paling tinggi dilakukan pengukuran dengan HPLC.

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

3.3.5 Pendeteksian Hasil Degradasi Senyawa *Carbaryl* Menggunakan HPLC

Pendeteksian hasil degradasi *Carbaryl* secara sonolisis dan ozonolisis dilakukan dengan menggunakan kolom C₁₈ (Shim-pack VP-ODS) 250 x 4,6 mm *i,d*, fasa gerak metanol : air (3:2), laju lair 1 mL/menit, volume injeksi 20 µL, suhu 40°C, dan detektor UV pada panjang gelombang 280 nm.



IV. HASIL DAN DISKUSI

4.1 Perbandingan Variasi Pelarut Etanol : Akuades

Larutan *Carbaryl* 100 mg/L dibuat dengan melarutkan 0,0118 gram Sevin 85 S dalam pelarut etanol : akuades. Pembuatan variasi pelarut perlu dilakukan karena *Carbaryl* sukar larut dalam akuades. Berbagai perbandingan diujicobakan untuk melarutkan *Carbaryl*. Dari pengamatan didapatkan hasil seperti yang dapat dilihat pada Tabel 1.

Tabel 1. Data perbandingan variasi pelarut etanol : akuades

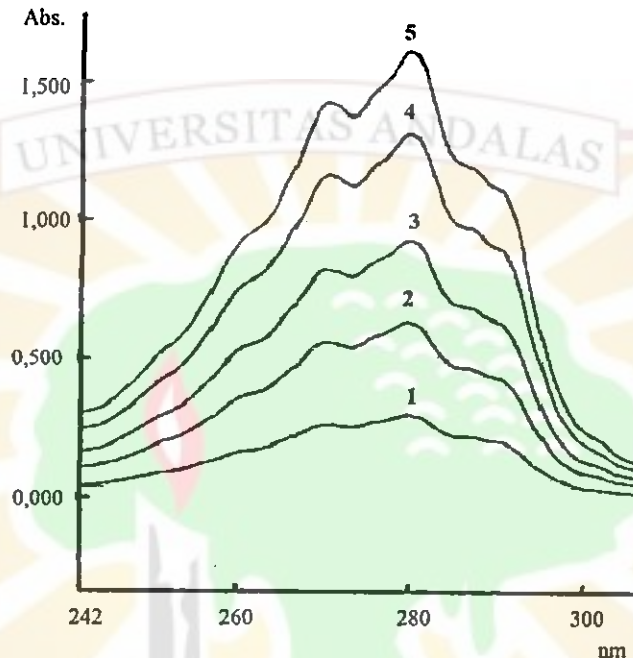
Perbandingan Pelarut (Etanol : Akuades)	Warna Larutan
0 : 10	Keruh
1 : 9	Keruh
2 : 8	Keruh
3 : 7	Keruh
4 : 6	Keruh
5 : 5	Bening
6 : 4	Bening
7 : 3	Bening
8 : 2	Bening
9 : 1	Bening
10 : 0	Bening

Pada perbandingan etanol : akuades (5:5) diperoleh larutan bening. Pengukuran dengan spektrofotometer larutan yang digunakan tidak boleh keruh. Untuk pengerjaan selanjutnya digunakan pelarut etanol : akuades dengan perbandingan 5 : 5.

4.2 Spektrum *Carbaryl*

Larutan *Carbaryl* dibuat dengan variasi konsentrasi 10, 20, 30, 40 dan 50 mg/L dalam pelarut etanol : akuades (5:5), dilakukan pengukuran spektrum serapannya

dengan menggunakan spektrofotometer UV-Vis. Pengukuran spektrum serapannya dilakukan dengan lima variasi konsentrasi bertujuan untuk melihat nilai absorban yang baik dalam pengukuran dengan spektrofotometer. Dapat dilihat pada Gambar 5 *Carbaryl* memberikan serapan maksimum pada panjang gelombang 279,8 nm.



Gambar 5. Spektrum serapan *Carbaryl*, dengan variasi konsentrasi, 1) 10 mg/L, 2) 20 mg/L, 3) 30 mg/L, 4) 40 mg/L dan 5) 50 mg/L

Berdasarkan nilai absorban dari masing-masing konsentrasi larutan *Carbaryl*, maka dapat dibuat kurva kalibrasi standar dapat dilihat pada Gambar 13 (Lampiran 1). Persamaan regresinya $Y = 0,032X - 0,015$ dengan nilai $R^2 = 0,999$. Didapatkan hubungan yang linear antara konsentrasi larutan dengan absorban, dengan meningkatnya konsentrasi larutan maka nilai absorbannya juga meningkat. Dalam pengerjaan selanjutnya digunakan larutan *Carbaryl* 20 mg/L sebagai larutan yang akan didegradasi secara sonolisis dan ozonolisis, karena memberikan nilai absorban 0,629. Nilai tersebut merupakan nilai absorban yang baik untuk pengukuran dengan spektrofotometer.

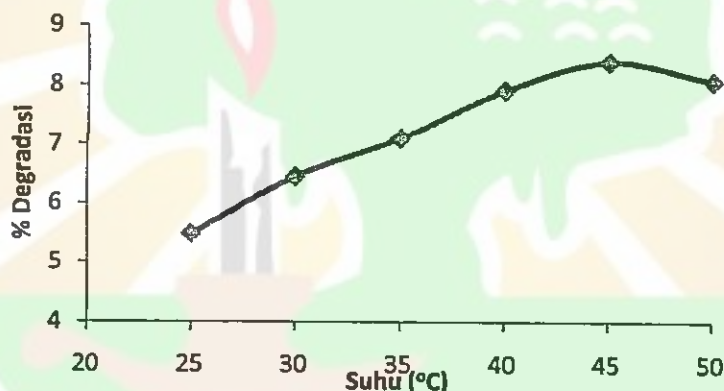
Nilai absorbtivitas molar (ϵ) *Carbaryl* dapat dihitung berdasarkan nilai absorban yang diperoleh dari hasil pengukuran spektrofotometer UV-Vis. Nilai absorbtivitas molar (ϵ) yang dihitung berdasarkan hukum Lambert Beer sebesar $6.343,43 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$. Nilai absorbtivitas molar (ϵ) spesifik untuk masing-masing

senyawa. Data nilai absorban pada beberapa variasi konsentrasi dan perhitungan absorptivitas molar dapat dilihat pada Lampiran 1.

4.3 Degradasi Senyawa *Carbaryl* Secara Sonolisis

a. Pengaruh Suhu Terhadap Persentase Degradasi *Carbaryl* Secara Sonolisis Tanpa Penambahan TiO_2 -anatase

Larutan *Carbaryl* 20 mg/L sebanyak 20 ml disonolisis pada variasi suhu $25\pm 1^\circ\text{C}$, $30\pm 1^\circ\text{C}$, $35\pm 1^\circ\text{C}$, $40\pm 1^\circ\text{C}$, $45\pm 1^\circ\text{C}$, $50\pm 1^\circ\text{C}$ selama 60 menit. Pada metoda sonolisis perlu dilakukan pengaturan suhu karena semakin lama waktu sonolisis maka suhu akan semakin tinggi. Suhu tinggi akan mempengaruhi pembentukan gelembung kavitasi dan radikal OH. Persentase degradasi yang diperoleh dapat dilihat pada Gambar 6.



Gambar 6. Pengaruh suhu sonolisis terhadap persentase degradasi *Carbaryl*, selama 60 menit tanpa penambahan katalis.

Dengan kenaikan suhu maka kecepatan reaksi juga meningkat. Pada suhu tinggi senyawa organik dapat terdegradasi secara langsung dan secara tidak langsung dengan pembentukan radikal OH ketika pecahnya gelembung kavitasi. Suhu yang tinggi akan membentuk banyak gelembung kavitasi, sehingga radikal OH yang dihasilkan juga akan lebih banyak. Radikal OH inilah yang akan merusak senyawa organik. Suhu optimum untuk degradasi *Carbaryl* adalah $45\pm 1^\circ\text{C}$, dimana setelah 60 menit sonolisis persentase degradasi yang diperoleh sebesar 8,39%. Akan tetapi pada suhu yang terlalu tinggi efek kavitasi dari ultrasonik akan menjadi lemah karena gelembung yang dihasilkan sangat kecil dan telah menguap dari larutan sebelum mengalami pertumbuhan dan akhirnya

pecah karena getaran ultrasonik. Dengan menaikkan suhu persentase degradasi *Carbaryl* turun menjadi 8,06 %. Tabel nilai absorban dan persentase degradasi *Carbaryl* secara sonolisis tanpa penambahan TiO_2 dapat dilihat pada Lampiran 2.

b. Pengaruh Waktu Terhadap Persentase Degradasi *Carbaryl* Secara Sonolisis Tanpa Penambahan TiO_2 -anatase

Larutan *Carbaryl* 20 mg/L sebanyak 20 ml disonolisis dengan variasi waktu 30, 60, 90, 120, 150 dan 180 menit, pada suhu $45 \pm 1^\circ\text{C}$. Persentase degradasi yang diperoleh dapat dilihat pada Gambar 7.

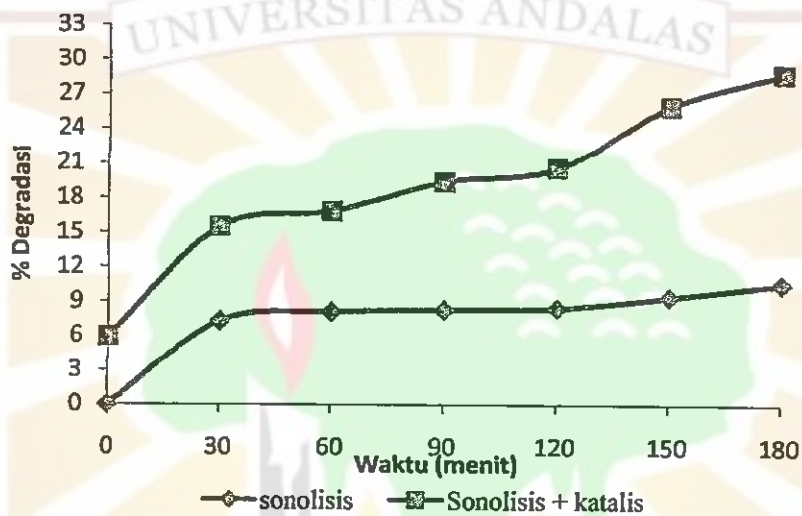


Gambar 7. Pengaruh waktu sonolisis terhadap persentase degradasi *Carbaryl*, suhu $45 \pm 1^\circ\text{C}$ tanpa penambahan katalis.

Degradasi *Carbaryl* meningkat dengan bertambahnya waktu sonolisis. Hal ini disebabkan karena semakin lama waktu sonolisis maka semakin banyak radikal OH^\cdot . Radikal OH^\cdot merupakan spesies aktif yang berperan dalam mendegradasi senyawa organik. Banyaknya radikal OH^\cdot yang terbentuk dipengaruhi oleh gelembung kavitasi. Semakin banyak gelembung kavitasi maka akan semakin banyak radikal OH^\cdot . Radikal OH^\cdot dapat menyerang di permukaan dan di dalam larutan. Radikal OH^\cdot akan merusak senyawa organik dalam larutannya dan menghasilkan senyawa organik intermediet. Selama 180 menit sonolisis, persentase degradasi *Carbaryl* mencapai 10,53%. Jika sonolisis dilanjutkan akan terjadi mineralisasi. Tabel nilai absorban dan persentase degradasi *Carbaryl* secara sonolisis tanpa penambahan TiO_2 dapat dilihat pada Lampiran 3.

c. Pengaruh Waktu Terhadap Persentase Degradasi *Carbaryl* Secara Sonolisis Tanpa Penambahan TiO_2 -anatase dan Dengan Penambahan TiO_2 -anatase

Larutan *Carbaryl* 20 mg/L sebanyak 20 ml dengan penambahan 10 mg TiO_2 , disonolisis dengan variasi waktu 30, 60, 90, 120, 150 dan 180 menit, pada suhu $45 \pm 1^\circ\text{C}$. Persentase degradasi yang diperoleh dapat dilihat pada Gambar 8. Kemudian dibandingkan dengan persentase tanpa penambahan katalis TiO_2 .



Gambar 8. Pengaruh waktu sonolisis terhadap persentase degradasi *Carbaryl*, suhu $45 \pm 1^\circ\text{C}$ tanpa penambahan katalis dan dengan penambahan katalis.

Persentase degradasi meningkat dengan adanya penambahan katalis. Katalis yang digunakan adalah TiO_2 -anatase. Selama 180 menit sonolisis tanpa penambahan katalis, *Carbaryl* terdegradasi sebesar 10,53% (Lampiran 3), sedangkan dengan penambahan katalis dapat terdegradasi mencapai 28,72%. Ini menunjukkan bahwa TiO_2 merupakan katalis yang dapat mempercepat proses degradasi senyawa *Carbaryl*. Ultrasonik berkekuatan rendah digunakan sebagai sumber getaran sehingga menyebabkan aktifitas katalitik pada permukaan TiO_2 ²². Tabel nilai absorban dan persentase degradasi *Carbaryl* secara sonolisis dengan penambahan TiO_2 dapat dilihat pada Lampiran 4.

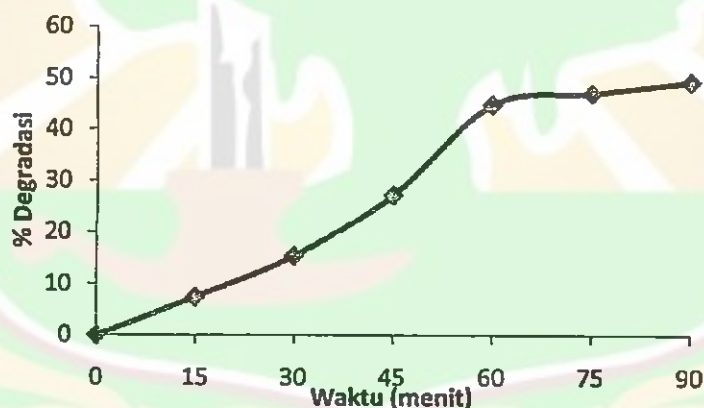
TiO_2 merupakan katalis yang dapat mempercepat proses degradasi senyawa *Carbaryl*. Dengan pemberian energi yang sesuai seperti energi panas atau energi cahaya memungkinkan untuk terjadinya eksitasi elektron dari pita valensi ke pita

konduksi Mekanisme katalitik tersebut, dengan terbentuknya pasangan elektron dan *hole* positif pada permukaan TiO_2 . *Hole* positif menyebabkan terjadinya reaksi reduksi dari senyawa yang diabsorpsi menjadi radikal OH pada permukaan TiO_2 . Dengan terbentuknya radikal OH pada permukaan katalis sehingga jumlah radikal OH yang akan mendegradasi senyawa organik lebih banyak²³.

4.4 Degradasi Senyawa *Carbaryl* Secara Ozonolisis

a. Pengaruh Waktu Terhadap Persentase Degradasi *Carbaryl* Secara Ozonolisis Tanpa Penambahan TiO_2 -anatase

Larutan *Carbaryl* 20 mg/L sebanyak 20 ml diozonolisis dengan variasi waktu 15, 30, 45, 60, dan 90 menit. Pada metoda ozonolisis tidak dilakukan pengaturan suhu karena selama ozon dialirkan suhu larutan turun dan sulit melakukan pengaturan suhu dari luar wadah. Persentase degradasi yang diperoleh dapat dilihat pada Gambar 9.

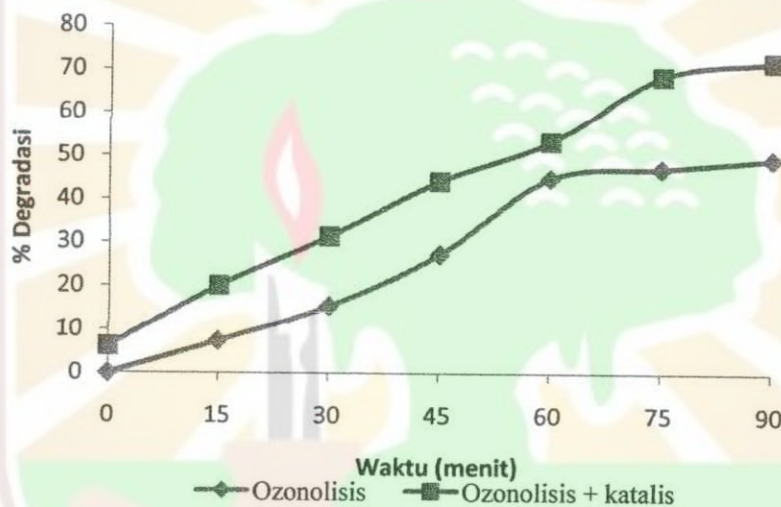


Gambar 9. Pengaruh waktu ozonolisis terhadap persentase degradasi *Carbaryl* tanpa penambahan katalis

Degradasi *Carbaryl* meningkat dengan bertambahnya waktu ozonolisis. Semakin lama waktu ozonolisis, semakin banyak terjadinya pemutusan ikatan rangkap $\text{C}=\text{C}$ menjadi $\text{C}=\text{O}$. Disamping itu dengan bertambahnya waktu, ozon dapat memproduksi radikal OH lebih banyak. Radikal OH merupakan spesies aktif yang berperan dalam mendegradasi senyawa. Kadar ozon yang digunakan adalah $150 \text{ mg/hr} \pm 20\%$. Selama 90 menit ozonolisis tanpa penambahan katalis, *Carbaryl* terdegradasi sebesar 49,20%. Tabel nilai absorban dan persentase

degradasi *Carbaryl* secara ozonolisis tanpa penambahan TiO_2 dapat dilihat pada Lampiran 5.

b. Pengaruh Waktu Terhadap Persentase Degradasi Secara Ozonolisis Tanpa Penambahan TiO_2 -anatase dan Dengan Penambahan TiO_2 -anatase
Larutan *Carbaryl* 20 mg/L sebanyak 20 ml dengan penambahan 10 mg TiO_2 diozonolisis dengan interval 15, 30, 45, 60, dan 90 menit. Persentase degradasi yang diperoleh dapat dilihat pada Gambar 10. Kemudian dibandingkan dengan persentase tanpa penambahan katalis TiO_2 .



Gambar 10. Pengaruh waktu ozonolisis terhadap persentase degradasi *Carbaryl* tanpa penambahan katalis dan dengan penambahan katalis.

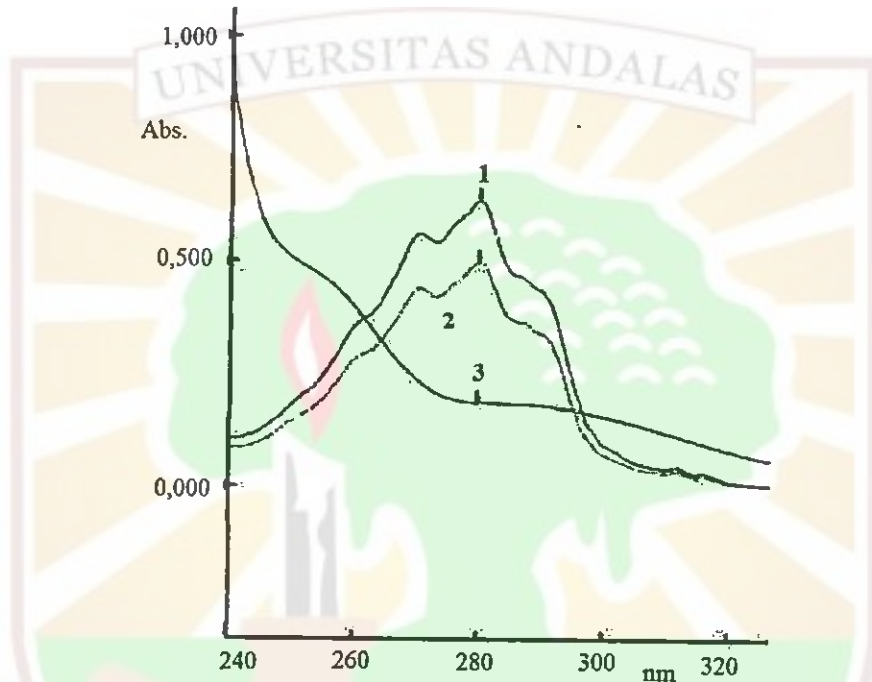
Persentase degradasi lebih tinggi dengan adanya penambahan katalis TiO_2 . Selama 90 menit ozonolisis tanpa penambahan katalis, *Carbaryl* terdegradasi sebesar 49,20% (Lampiran 5), sedangkan dengan penambahan katalis dapat terdegradasi mencapai 71,70%. Tabel nilai absorban dan persentase degradasi *Carbaryl* secara ozonolisis dengan penambahan TiO_2 dapat dilihat pada Lampiran 6.

Pengaruh penambahan TiO_2 terhadap peningkatan degradasi disebabkan karena adanya pembentukan radikal OH pada permukaan partikel TiO_2 , yang menyebabkan bertambahnya jumlah radikal OH yang akan mendegradasi senyawa

Carbaryl. Semakin banyak radikal OH, maka akan semakin cepat proses degradasi senyawa organik.

4.5 Spektrum *Carbaryl* Setelah Degradasi

Spektrum serapan *Carbaryl* setelah degradasi secara sonolisis dan ozonolisis diukur dengan menggunakan spektrofotometer UV-Vis. Terjadi penurunan nilai absorban sebagaimana yang terlihat pada Gambar 11.



Gambar 11. Spektrum serapan *Carbaryl*. 1) awal, 2) sonolisis, 3) ozonolisis

Terjadi penurunan absorban setelah sonolisis dan ozonolisis dibandingkan dengan absorban awal, yang berarti terjadi penurunan konsentrasi setelah dilakukan proses degradasi. Setelah didegradasi dengan metoda sonolisis hanya terjadi sedikit penurunan nilai absorban sedangkan setelah didegradasi dengan metoda ozonolisis terjadi penurunan absorban yang cukup besar. Degradasi *Carbaryl* 20 mg/L secara sonolisis selama 180 menit pada suhu $45 \pm 1^\circ\text{C}$ dengan penambahan TiO_2 -anatase mencapai 28,72%. Degradasi *Carbaryl* 20 mg/L secara ozonolisis selama 90 menit dengan penambahan TiO_2 -anatase mencapai 71,70%. Hal ini menunjukkan bahwa metoda ozonolisis lebih efektif dibandingkan metoda sonolisis dalam mendegradasi senyawa *Carbaryl*, karena ozon dapat melakukan oksidasi secara langsung dengan pemutusan ikatan rangkap C=C dan secara tidak

langsung karena ozon dapat terurai menjadi radikal OH, sedangkan sonolisis hanya menghasilkan radikal OH dengan adanya gelembung kavitas.

4.6 Efektifitas Metoda Sonolisis dan Ozonolisis dalam Mendegradasi Senyawa *Carbaryl*

Dilakukan perbandingan terhadap metoda sonolisis dan ozonolisis, tanpa penambahan TiO_2 -anatase dan dengan penambahan TiO_2 -anatase. Secara sonolisis dilakukan dengan variasi waktu 30, 60, 90, 120, 150 dan 180 menit, sedangkan secara ozonolisis dilakukan dengan variasi waktu 15, 30, 45, 60, dan 90 menit.

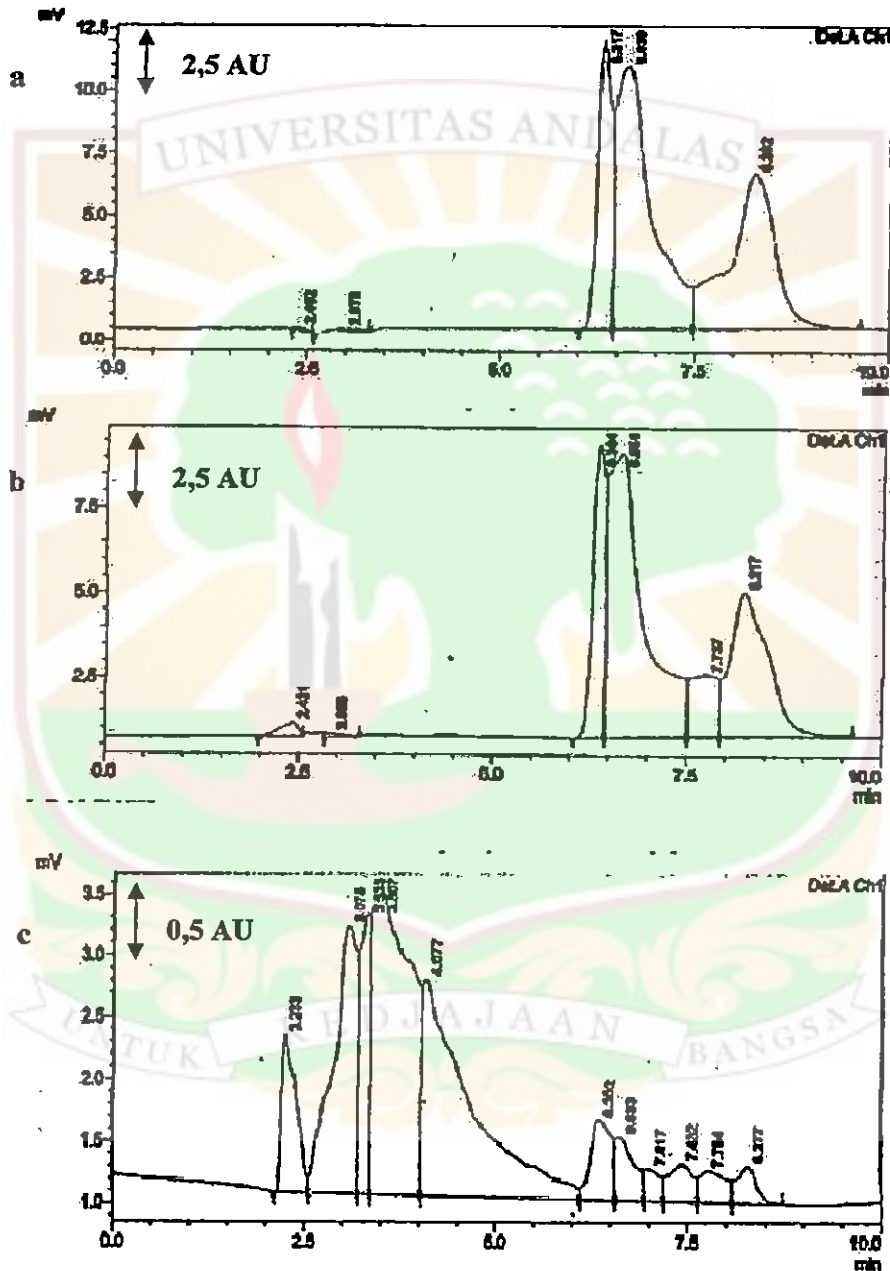
Tabel 2. Efektifitas sonolisis dan ozonolisis terhadap persentase degradasi *Carbaryl* tanpa dan dengan penambahan TiO_2 -anatase pada waktu 90 menit

Metoda	% Degradasi tanpa penambahan TiO_2 -anatase	% Degradasi dengan penambahan TiO_2 -anatase
Sonolisis	8,27	19,35
Ozonolisis	49,20	71,70

Metoda sonolisis dan ozonolisis dalam proses kimianya sama-sama menghasilkan radikal OH. Sonolisis dengan adanya gelombang ultrasonik menghasilkan radikal OH dengan adanya efek kavitas, sedangkan ozonolisis dengan adanya ozon dapat memutuskan ikatan rangkap $\text{C}=\text{C}$ menghasilkan ikatan $\text{C}=\text{O}$. Ozonolisis lebih baik dibandingkan sonolisis karena ozon merupakan oksidator kuat yang dapat mengoksidasi senyawa lebih baik dibandingkan metoda lain. Disamping itu, dalam pelarut air ozon juga dapat diuraikan menjadi radikal OH. Dengan penambahan katalis TiO_2 akan meningkatkan persentase degradasi, karena adanya pembentukan radikal OH pada permukaan TiO_2 sehingga jumlah radikal OH akan semakin banyak. Radikal OH ini yang akan menyerang senyawa organik. Metoda ozonolisis dengan lebih efektif untk mendegradasi senyawa *Carbaryl* dibandingkan metoda sonolisis, pada kedua metoda dengan penambahan TiO_2 -anatase persentase degradasi semakin tinggi.

4.7 Hasil Pengukuran HPLC Senyawa *Carbaryl* Setelah Degradasi Secara Sonolisis dan Ozonolisis

Pengukuran dengan HPLC dilakukan terhadap larutan yang memiliki persentase degradasi yang paling tinggi dengan menggunakan metoda sonolisis dan ozonolisis. Hasil pengukurannya dapat dilihat pada Gambar 12.



Gambar 12. Kromatogram *Carbaryl*. a) awal, b) sonolisis, c) ozonolisis. Pemisahan dilakukan dengan menggunakan kolom C_{18} (Shim-pack VP-ODS) 250 x 4,6 mm i.d, fasa gerak metanol: air (3:2), laju lair 1 mL/menit, volume injeksi 20 μ L, suhu 40°C, dan detektor UV pada panjang gelombang 280 nm.

Carbaryl muncul pada waktu retensi 8,2 menit. Dapat dilihat terjadi penurunan tinggi puncak senyawa *Carbaryl* dari larutan awal, setelah sonolisis dan ozonolisis. Hal ini menunjukkan terjadinya pengurangan konsentrasi *Carbaryl* setelah adanya proses degradasi. Pengurangan konsentrasi terbesar terdapat pada senyawa setelah dilakukan ozonolisis. Hal ini menunjukkan bahwa ozonolisis lebih efektif dibandingkan sonolisis dalam mendegradasi senyawa *Carbaryl*. Ini sesuai dengan hasil persen degradasi yang diperoleh melalui spektrofotometer UV-Vis. Dimana degradasi terbesar terdapat pada senyawa setelah dilakukan ozonolisis.

Dapat dilihat bahwa terdapat lebih dari satu puncak pada kromatogram ini berarti terdapat senyawa lain yang terdeteksi pada larutan *Carbaryl* setelah degradasi. Puncak-puncak tersebut diperkirakan adanya senyawa lain dalam larutan karena *Carbaryl* yang terkandung di dalam sampel hanya 85%. Puncak-puncak yang lain merupakan puncak dari senyawa-senyawa intermediet *Carbaryl*. Degradasi *Carbaryl* yang disebabkan oleh radikal OH menghasilkan senyawa 1-naftol sebagai produk utama¹. Pada penelitian ini, senyawa yang terbentuk setelah degradasi tidak diidentifikasi lebih lanjut.

V. KESIMPULAN DAN SARAN

5.1 Kesimpulan

Carbaryl dapat didegradasi dengan menggunakan metoda sonolisis dan ozonolisis. Degradasi *Carbaryl* 20 mg/L secara sonolisis pada suhu $45\pm 1^\circ\text{C}$ selama 180 menit tanpa penambahan TiO_2 -anatase mencapai 10,53% sedangkan dengan penambahan TiO_2 -anatase mencapai 28,72%. Degradasi *Carbaryl* 20 mg/L secara ozonolisis selama 90 menit tanpa penambahan TiO_2 -anatase mencapai 49,20% sedangkan dengan penambahan TiO_2 -anatase mencapai 71,70%. TiO_2 -anatase berfungsi sebagai katalis yang mempercepat proses degradasi *Carbaryl*. Pengukuran dengan HPLC menunjukkan penurunan tinggi puncak *Carbaryl* setelah degradasi dan terbentuknya senyawa intermediet. Dari kedua metoda tersebut, metoda ozonolisis dengan penambahan TiO_2 -anatase lebih efektif untuk mendegradasi senyawa *Carbaryl*.

5.2 Saran

Agar senyawa terpisah sempurna, disarankan untuk melakukan pemilihan fasa diam dan fasa gerak. Untuk mengetahui senyawa intermediet hasil degradasi *Carbaryl* secara sonolisis dan ozonolisis disarankan untuk melakukan identifikasi dengan menggunakan HPLC-MS.

DAFTAR PUSTAKA

1. M. Khoobdel, Effectiveness of Ultrasound and Ultraviolet Irradiation on Degradation of Carbaryl from Aqueous Solutions. *Iranian J Arthropod-Borne Dis*, 4 (1) : 47-53 (2010).
2. A. Vogelpohl, S.M. Kim. Advanced Oxidation Process (AOPs) in Wastewater Treatment. *J. Ind. Eng. Chem.*, 10 (1) : 33-40 (2004).
3. Safni, Maizatisna, Zulfarman, T. Sakai, Degradasi Zat Warna Naphtol Blue Black secara Sonolisis dan Fotolisis dengan Penambahan TiO₂-Anatase. *J. Ris. Kim.*, 1 (1): 43-49 (2007).
4. Safni, U. Loekman, F. Febrianti, Maizatisna, T. Sakai, Degradasi Zat Warna Sudan I Secara Sonolisis dan Fotolisis dengan Penambahan TiO₂-Anatase. *J. Ris Kim.*, 1 (2) : 163-169 (2008).
5. N. Yenni, Safni, H. Suyani, Degradasi Senyawa Paraquat Dalam Pestisida Gramoxone Secara Sonozolisis Dengan Penambahan TiO₂-Anatase. *J. Ris. Kim.*, 3 (2) : 145-150 (2010).
6. A. S. Gunasekara, *Environmental Fate of Carbaryl*. Environmental Monitoring Branch Departement of Pestiside Regulation. California USA.
7. A. Uyanik, M. Ozdemir, Effect of the Environmental Temperature on the Degradation Period of Carbaryl. *Tr. J. of Agriculture and Forestr.*, 23 : 579-584 (1999).
8. Anonim, *Carbaryl in Drinking Water*, This document is based on Chemical Health and Safety Guide number 78 (1992) and JMPR pesticide residues in food (2001).
9. 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).
10. L. K. Weavers, Kinetics of Surfactant Dedgadation by Sonolysis. *Symposia Papers Presented Before the Division of Environmental Chemistry*, 1-5 April 2001, San Diego.
11. X. Xian-wien, S. Hui-xiang, W. Da-hui, Ozonation with ultrasonic Unchancement of p-nitrophenol Wastewater. *Journal of Zhejiang University Science*, 6B (5) : 319-323 (2005).

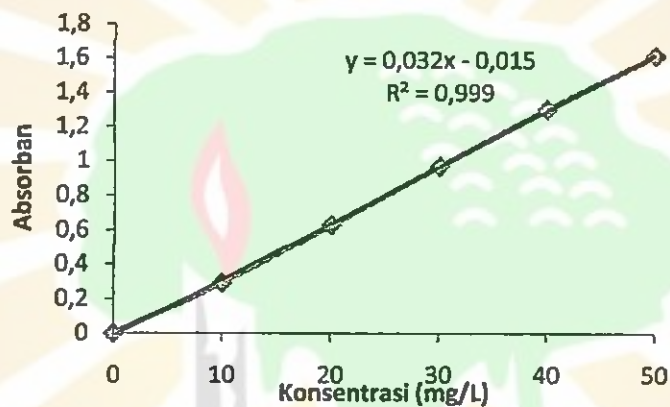
12. I. Iordache, Sonochemical Enhancement of Cyanide Ion Degradation from Wastewater in the Wastewater in the W Presence of Hydrogen Peroxide. *Polish Journal of Environmental Studies*, 12 (6) : 735-737 (2003).
13. D. M. Cropek, P. A. Kemme. *Sonolysis of Nitroaromatic Compound*, USACERL Technical Report, (1998).
14. A.G. Gonçalves, Ozone – An Emerging Technology for The Seafood Industry, *Brazilian Archives of Biology and Technology*, BD-2134, (2008).
15. J. Wu, *Removal of Residual Pesticides on Vegetable Using Ozonated Water*. Sun Yat-Sen University, China.
16. N. Hirota, K. Kobayashi, M. Takashi, Preparation and Photocatalytic Property of Phosphorus-doped TiO₂ Particles. *Journal Oleo Sci.*, 58 (7) : 389-394 (2009).
17. W. Andayani, A. Sumartono, Karakterisasi Katalis TiO₂ dan TiO₂/Karbon Aktif yang Diimobilisasi pada Pelat Titanium dan Uji Aktivitasnya sebagai Fotokatalisis, *Jurnal Kimia Indonesia*, 1 (2) : 54-58 (2006).
18. C. Yu, *Sonophotocatalytic Degradation of Phenol under Visible Light Irradiation*. Thesis for Mater of Science Department of Chemical Engineering Tatung University (2010).
19. R. A. Day, A. L. Underwood, *Analisis Kimia Kuantitatif*, Edisi Keenam, Terjemahan I. Sopyan, Erlangga, Jakarta. 2002.
20. S. M. Kopkar, *Konsep Dasar Kimia Analitik*, Terjemahan A. Saptrorahardjo, UI Press, Jakarta, 2008.
21. Anonim. *Determination Carbaryl in Drinking water Using Automated SPE and the Atlantic C18 Disk*. Horizon Technology, USA.
22. J. Wang, Investigation On The Sonocatalytic Degradation of Acid Red B In The Presence Of Nanometer TiO₂ Catalysts And Comparison of Catalytic Activities of Anatase and Rutile TiO₂ Powders. *Ultrasonics Sonochemistry*, 14: 545-551 (2007).
23. R. Rajeswari, S. Kanmani, TiO₂-Based Heterogeneous Photocatalytic Treatment Combined with Ozonation for Carbendazim Degradation, *J. Environ. Health. Sci. Eng.*, 6 (2) : 61-66 (2009).

Lampiran 1. Kurva kalibrasi dan perhitungan absorptivitas molar (ϵ).

Tabel 3. Data nilai absorban *Carbaryl* pada variasi konsentrasi.

Konsentarsi (mg/L)	Absorban
10	0,293
20	0,629
30	0,966
40	1,298
50	1,612

Kurva kalibrasi standar *Carbaryl*.



Gambar 13. Kurva kalibrasi standar *Carbaryl*

Perhitungan absorptivitas molar (ϵ), dengan rumus :

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

Keterangan : ϵ = Absorptivitas Molar ($M^{-1} \text{ cm}^{-1}$)

A = Absorban

b = Tebal kuvet (cm)

c = Konsentrasi (g/L)

Mr = massa molekul relatif (g/mol)

Untuk konsentrasi *Carbaryl* 10 mg/L

$$\epsilon = \frac{0,293}{1 \text{ cm} \times 0,01 \text{ g/L}} \times 201,2 \frac{\text{g}}{\text{mol}} = 5.895,16 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$$

Untuk konsentrasi *Carbaryl* 20 mg/L

$$\epsilon = \frac{0,629}{1 \text{ cm} \times 0,02 \text{ g/L}} \times 201,2 \frac{\text{g}}{\text{mol}} = 6.327,74 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$$

Untuk konsentrasi *Carbaryl* 30 mg/L

$$\epsilon = \frac{0,966}{1 \text{ cm} \times 0,03 \text{ g/L}} \times 201,2 \frac{\text{g}}{\text{mol}} = 6.478,64 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$$

Untuk konsentrasi *Carbaryl* 40 mg/L

$$\epsilon = \frac{1,298}{1 \text{ cm} \times 0,04 \text{ g/L}} \times 201,2 \frac{\text{g}}{\text{mol}} = 6.528,94 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$$

Untuk konsentrasi *Carbaryl* 50 mg/L

$$\epsilon = \frac{1,612}{1 \text{ cm} \times 0,05 \text{ g/L}} \times 201,2 \frac{\text{g}}{\text{mol}} = 6.486,69 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$$

Absortivitas Molar (ϵ) rata-rata :

$$\begin{aligned} \epsilon \text{ rata} &= \frac{(5.895,16 + 6.327,74 + 6.478,64 + 6.528,94 + 6.486,69)}{5} \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1} \\ &= 6.343,43 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1} \end{aligned}$$

Lampiran 2. Perhitungan persentase degradasi senyawa *Carbaryl* secara sonolisis dengan variasi suhu selama 60 menit tanpa penambahan TiO_2 -anatase.

Tabel 4. Data nilai absorban dan persentase degradasi *Carbaryl* 20 mg/L secara sonolisis dengan variasi suhu selama 60 menit tanpa penambahan TiO_2 -anatase.

Suhu (°C)	Absorban Awal	Absorban Akhir	Persentase Degradasi (%)
25	0,620	0,586	5,48
30	0,620	0,580	6,45
35	0,620	0,576	7,10
40	0,620	0,571	7,90
45	0,620	0,568	8,39
50	0,620	0,570	8,06

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

- Persentase degradasi *Carbaryl* 20 mg/L pada suhu $25 \pm 1^\circ\text{C}$

$$\% \text{ degradasi} = \frac{0,620 - 0,586}{0,620} \times 100\% = 5,48\%$$

- Persentase degradasi *Carbaryl* 20 mg/L pada suhu $30 \pm 1^\circ\text{C}$

$$\% \text{ degradasi} = \frac{0,620 - 0,580}{0,620} \times 100\% = 6,45\%$$

- Persentase degradasi *Carbaryl* 20 mg/L pada suhu $35 \pm 1^\circ\text{C}$

$$\% \text{ degradasi} = \frac{0,620 - 0,576}{0,620} \times 100\% = 7,10\%$$

- Persentase degradasi *Carbaryl* 20 mg/L pada suhu $40 \pm 1^\circ\text{C}$

$$\% \text{ degradasi} = \frac{0,620 - 0,571}{0,620} \times 100\% = 7,90\%$$

- Persentase degradasi *Carbaryl* 20 mg/L pada suhu $45\pm 1^{\circ}\text{C}$

$$\% \text{ degradasi} = \frac{0,620 - 0,568}{0,620} \times 100\% = 8,39\%$$

- Persentase degradasi *Carbaryl* 20 mg/L pada suhu $50\pm 1^{\circ}\text{C}$

$$\% \text{ degradasi} = \frac{0,620 - 0,570}{0,620} \times 100\% = 8,06\%$$



Lampiran 3. Perhitungan persentase degradasi senyawa *Carbaryl* secara sonolisis dengan variasi waktu pada suhu $45\pm 1^\circ\text{C}$ tanpa penambahan TiO_2 -anatase.

Tabel 5. Data nilai absorban dan persentase degradasi *Carbaryl* 20 mg/L secara sonolisis dengan variasi waktu pada suhu $45\pm 1^\circ\text{C}$ tanpa penambahan TiO_2 -anatase.

Waktu (menit)	Absorban Awal	Absorban Akhir	Persentase Degradasi (%)
0	0,617	0,617	0
30	0,617	0,572	7,29
60	0,617	0,567	8,10
90	0,617	0,566	8,27
120	0,617	0,565	8,43
150	0,617	0,559	9,40
180	0,617	0,552	10,53

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

- Persentase degradasi *Carbaryl* 20 mg/L selama 0 menit.

$$\% \text{ degradasi} = \frac{0,617 - 0,617}{0,617} \times 100\% = 0\%$$

- Persentase degradasi *Carbaryl* 20 mg/L selama 30 menit.

$$\% \text{ degradasi} = \frac{0,617 - 0,572}{0,617} \times 100\% = 7,29\%$$

- Persentase degradasi *Carbaryl* 20 mg/L selama 60 menit.

$$\% \text{ degradasi} = \frac{0,617 - 0,567}{0,617} \times 100\% = 8,10\%$$

- Persentase degradasi *Carbaryl* 20 mg/L selama 90 menit.

$$\% \text{ degradasi} = \frac{0,617 - 0,566}{0,617} \times 100\% = 8,27\%$$

- Persentase degradasi *Carbaryl* 20 mg/L selama 120 menit.

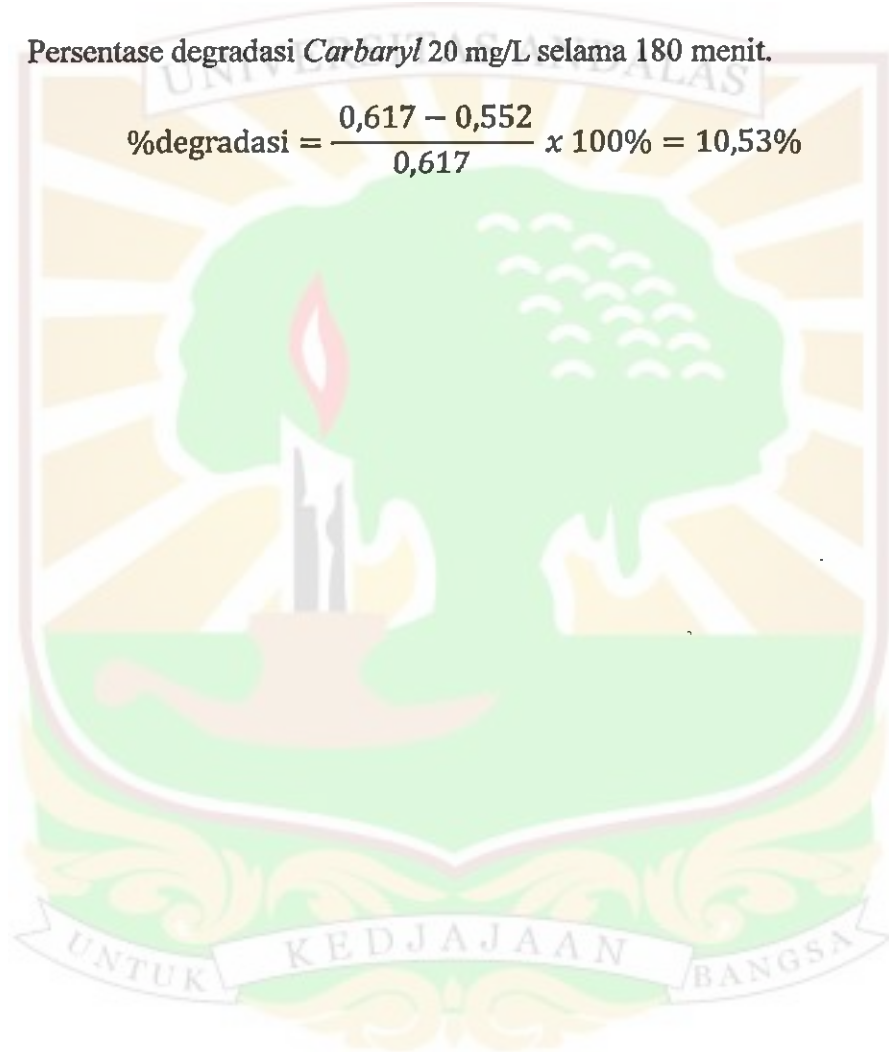
$$\% \text{ degradasi} = \frac{0,617 - 0,565}{0,617} \times 100\% = 8,43\%$$

- Persentase degradasi *Carbaryl* 20 mg/L selama 150 menit.

$$\% \text{ degradasi} = \frac{0,617 - 0,559}{0,617} \times 100\% = 9,40\%$$

- Persentase degradasi *Carbaryl* 20 mg/L selama 180 menit.

$$\% \text{ degradasi} = \frac{0,617 - 0,552}{0,617} \times 100\% = 10,53\%$$



Lampiran 4. Perhitungan persentase degradasi senyawa *Carbaryl* secara sonolisis dengan variasi waktu pada suhu $45\pm 1^\circ\text{C}$ dengan penambahan TiO_2 -anatase.

Tabel 6. Data nilai absorban dan persentase degradasi *Carbaryl* 20 mg/L secara sonolisis dengan variasi waktu pada suhu $45\pm 1^\circ\text{C}$ dengan penambahan 10 mg TiO_2 -anatase.

Waktu (menit)	Absorban Awal	Absorban Akhir	Persentase Degradasi (%)
0	0,672	0,632	5,95
30	0,672	0,568	15,48
60	0,672	0,559	16,82
90	0,672	0,542	19,35
120	0,672	0,534	20,54
150	0,672	0,498	25,89
180	0,672	0,479	28,72

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

- Persentase degradasi *Carbaryl* 20 mg/L selama 0 menit.

$$\% \text{ degradasi} = \frac{0,672 - 0,632}{0,672} \times 100\% = 5,95\%$$

- Persentase degradasi *Carbaryl* 20 mg/L selama 30 menit.

$$\% \text{ degradasi} = \frac{0,672 - 0,568}{0,672} \times 100\% = 15,48\%$$

- Persentase degradasi *Carbaryl* 20 mg/L selama 60 menit.

$$\% \text{ degradasi} = \frac{0,672 - 0,559}{0,672} \times 100\% = 16,82\%$$

- Persentase degradasi *Carbaryl* 20 mg/L selama 90 menit.

$$\% \text{ degradasi} = \frac{0,672 - 0,542}{0,672} \times 100\% = 19,35\%$$

- Persentase degradasi *Carbaryl* 20 mg/L selama 120 menit.

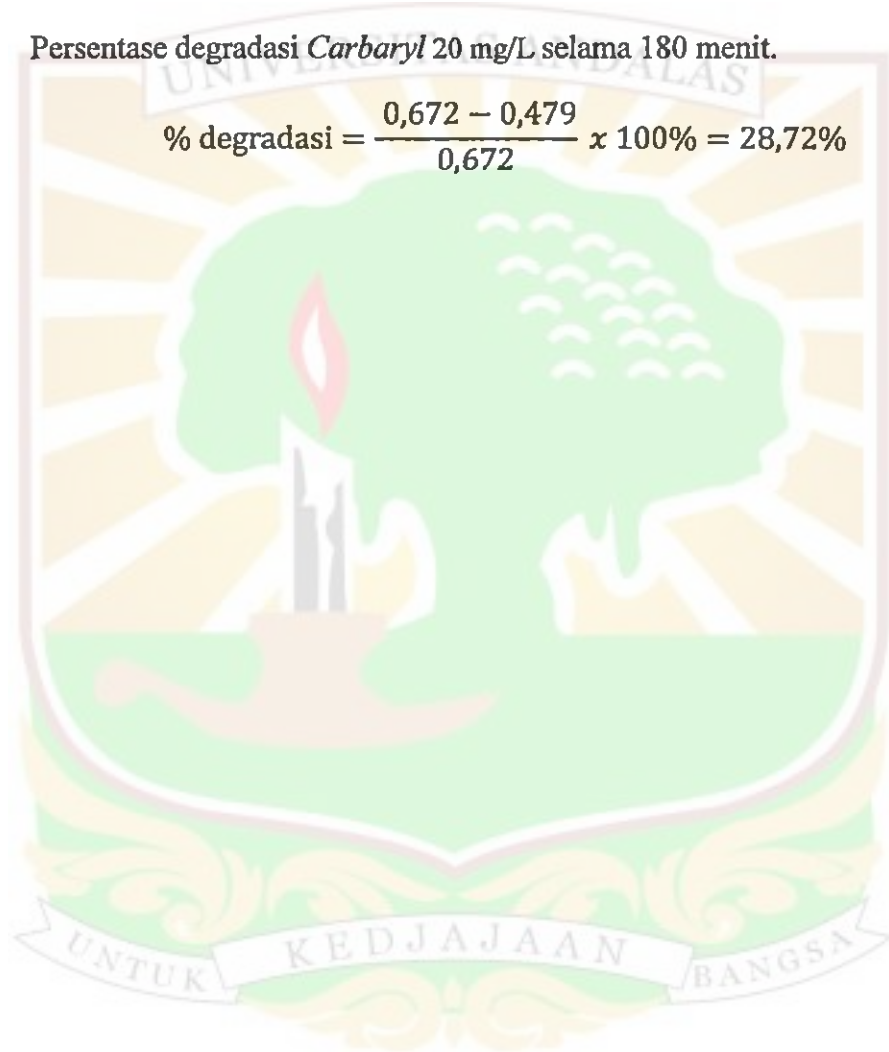
$$\% \text{gedradasi} = \frac{0,672 - 0,534}{0,672} \times 100\% = 20,54\%$$

- Persentase degradasi *Carbaryl* 20 mg/L selama 150 menit.

$$\% \text{degradasi} = \frac{0,672 - 0,498}{0,672} \times 100\% = 25,89\%$$

- Persentase degradasi *Carbaryl* 20 mg/L selama 180 menit.

$$\% \text{degradasi} = \frac{0,672 - 0,479}{0,672} \times 100\% = 28,72\%$$



Lampiran 5. Perhitungan persentase degradasi senyawa *Carbaryl* secara ozonolisis dengan variasi waktu tanpa penambahan TiO_2 -anatase.

Tabel 7. Data nilai absorban dan persentase degradasi *Carbaryl* 20 mg/L secara ozonolisis dengan variasi waktu tanpa penambahan TiO_2 -anatase.

Waktu (menit)	Absorban Awal	Absorban Akhir	Persentase Degradasi (%)
0	0,632	0,632	0
15	0,632	0,585	7,44
30	0,632	0,535	15,35
45	0,632	0,460	27,22
60	0,632	0,349	44,78
75	0,632	0,335	46,99
90	0,632	0,321	49,20

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

- Persentase degradasi *Carbaryl* 20 mg/L selama 0 menit.

$$\% \text{ degradasi} = \frac{0,632 - 0,632}{0,632} \times 100\% = 0\%$$

- Persentase degradasi *Carbaryl* 20 mg/L selama 15 menit.

$$\% \text{ degradasi} = \frac{0,632 - 0,585}{0,632} \times 100\% = 7,44\%$$

- Persentase degradasi *Carbaryl* 20 mg/L selama 30 menit.

$$\% \text{ degradasi} = \frac{0,632 - 0,535}{0,632} \times 100\% = 15,35\%$$

- Persentase degradasi *Carbaryl* 20 mg/L selama 45 menit.

$$\% \text{ degradasi} = \frac{0,632 - 0,460}{0,632} \times 100\% = 27,22\%$$

- Persentase degradasi *Carbaryl* 20 mg/L selama 60 menit.

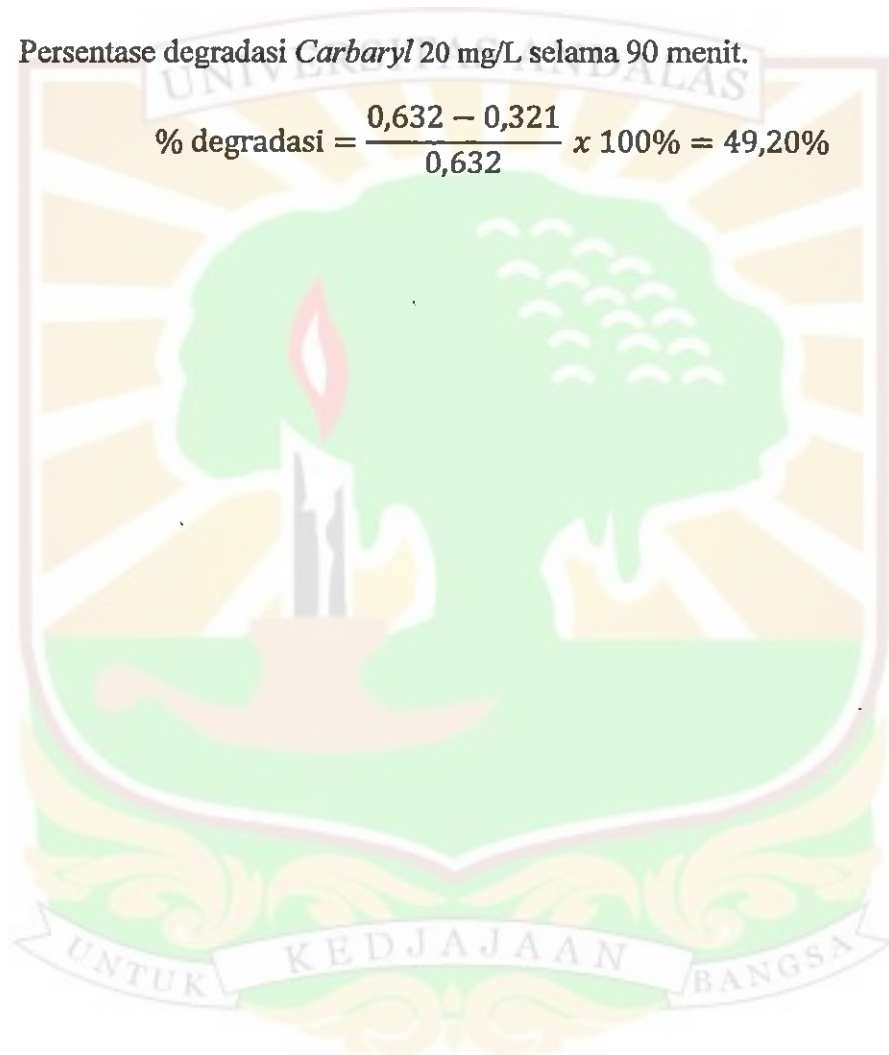
$$\% \text{ degradasi} = \frac{0,632 - 0,349}{0,632} \times 100\% = 44,78\%$$

- Persentase degradasi *Carbaryl* 20 mg/L selama 75 menit.

$$\% \text{ degradasi} = \frac{0,632 - 0,335}{0,632} \times 100\% = 46,99\%$$

- Persentase degradasi *Carbaryl* 20 mg/L selama 90 menit.

$$\% \text{ degradasi} = \frac{0,632 - 0,321}{0,632} \times 100\% = 49,20\%$$



Lampiran 6. Perhitungan persentase degradasi senyawa *Carbaryl* secara ozonolisis dengan variasi waktu dengan penambahan TiO₂-anatase

Tabel 8. Data nilai absorban dan persentase degradasi *Carbaryl* 20 mg/L secara ozonolisis dengan variasi waktu dengan penambahan TiO₂-anatase.

Waktu (menit)	Absorban Awal	Absorban Akhir	Persentase Degradasi (%)
0	0,629	0,590	6,20
15	0,629	0,503	20,03
30	0,629	0,432	31,32
45	0,629	0,352	44,04
60	0,629	0,294	53,26
75	0,629	0,199	68,36
90	0,629	0,178	71,70

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

- Persentase degradasi *Carbaryl* 20 mg/L selama 0 menit.

$$\% \text{ degradasi} = \frac{0,629 - 0,590}{0,629} \times 100\% = 6,20\%$$

- Persentase degradasi *Carbaryl* 20 mg/L selama 15 menit.

$$\% \text{ degradasi} = \frac{0,629 - 0,503}{0,629} \times 100\% = 20,03\%$$

- Persentase degradasi *Carbaryl* 20 mg/L selama 30 menit.

$$\% \text{ degradasi} = \frac{0,629 - 0,432}{0,629} \times 100\% = 31,32\%$$

- Persentase degradasi *Carbaryl* 20 mg/L selama 45 menit.

$$\% \text{ degradasi} = \frac{0,629 - 0,352}{0,629} \times 100\% = 44,04\%$$

- Persentase degradasi *Carbaryl* 20 mg/L selama 60 menit.

$$\% \text{ degradasi} = \frac{0,629 - 0,294}{0,629} \times 100\% = 53,26\%$$

- Persentase degradasi *Carbaryl* 20 mg/L selama 75 menit.

$$\% \text{ degradasi} = \frac{0,629 - 0,199}{0,629} \times 100\% = 68,36\%$$

- Persentase degradasi *Carbaryl* 20 mg/L selama 90 menit.

$$\% \text{ degradasi} = \frac{0,629 - 0,178}{0,629} \times 100\% = 71,70\%$$

