

---

## Penurunan Kadar *PhACs* dalam Air Baku Menggunakan Sedimen Alam

**Zahra Fona**

Program Studi Teknik Kimia, Politeknik Negeri Lhokseumawe  
Jl. B.Aceh-Medan Km.280,5 Buketrata, Lhokseumawe  
zahrafona@yahoo.com

### Abstrak

Penelitian tentang penurunan konsentrasi propranolol dalam air baku dengan metode sorpsi oleh sedimen alam telah dilakukan secara *batch*. Penelitian ini bertujuan untuk menentukan waktu kesetimbangan sorpsi bahan pencemar yang berasal dari limbah obat-obatan dari golongan farmasi aktif- *Pharmaceutically Active Compounds (PhACs)* dengan menggunakan sedimen alamiah dari sungai. Penentuan waktu kesetimbangan dilakukan guna menentukan kemampuan retensi sedimen terhadap bahan pencemar. Metode penelitian ini didasarkan pada prinsip kerja BF yang disimulasikan dalam skala laboratorium. Penelitian dilakukan secara *batch* dengan menggunakan sorben sedimen sungai yang dibersihkan dari bahan organik dengan cara pencucian. Limbah obat artifisial yang digunakan berupa propranolol dengan konsentrasi 500 µg/l diuji daya sorpsi dengan 1; 2,4; 5; 7,5; dan 10 g sedimen sungai. Selain itu, pada konsentrasi mikropolutan yang divariasikan 100; 250; 500; 750; dan 1000 µg/l diuji daya sorpsinya dengan berat sedimen sungai konstan 5 g. Hasil penelitian menunjukkan bahwa sedimen sungai memiliki kemampuan sorpsi terhadap limbah obat-obatan golongan *PhACs*. Kesetimbangan konsentrasi propranolol diperoleh pada waktu 150 – 210 menit kontak dengan sedimen sungai.

**Kata kunci:** Sedimen alam, sorpsi, propranolol, limbah obat-obatan, bahan pencemar.

---

### 1 Pendahuluan

Air sungai ditenggarai menjadi tempat bermuara segala jenis buangan baik berasal dari aktivitas rumah tangga, industri, maupun pertanian. Bahan-bahan farmasi khususnya golongan farmasi aktif (*Pharmaceutically Active Compounds/PhACs*) telah mencemari air permukaan karena sifatnya yang tidak mudah terdegradasi. Bukan hanya bahan utama *PhACs* yang menjadi permasalahan pencemaran air, metabolit dari bahan-bahan tersebut juga mempunyai efek sangat buruk terhadap manusia bahkan dapat melebihi efek bahan utamanya.

Meskipun keberadaan bahan farmasi di dalam air masih dalam skala nanogram sampai mikrogram per liter, kontinuitas pemaparan bahan tersebut ke dalam air permukaan dapat membuat konsentrasinya semakin bertambah. Banyak studi telah membuktikan bahwa bahan farmasi telah tersebar di berbagai badan air. Beberapa

penelitian menunjukkan bahwa beberapa bahan farmasi dan metabolitnya dapat lolos dari proses pengolahan air dan masuk ke dalam air minum (Vieno, dkk, 2005 dan 2007).

Propranolol merupakan salah satu jenis bahan obat-obatan yang berasal dari golongan  $\beta$ -blocker yang paling banyak dikonsumsi di seluruh dunia disamping metoprolol dan atenolol (Sires, 2010). Polutan yang berasal dari obat-obatan ini merupakan polutan yang memiliki sifat sorpsi yang spesifik. Semua senyawa golongan  $\beta$ -blocker adalah asam lemah dengan konstanta asam ( $pK_a$ ) di atas 9. Senyawa ini selalu berprotonasi dan bermuatan positif pada pH netral (Maurer dkk, 2007, dan Babic dkk, 2007). Keberadaannya dalam air sungai dapat menjadi sumber masalah bagi kesehatan, namun demikian belum banyak penelitian yang berkaitan dengan hal tersebut.

Di kota Lhokseumawe dan Aceh Utara, air sungai menjadi air baku utama untuk diolah menjadi air bersih oleh perusahaan air minum. Metode pengolahannya masih menggunakan metode klasik berupa penyaringan pasir cepat. Bahan flokulan yang digunakan adalah tawas, dan kaporit sebagai desinfektan. Penggunaan metode ini disebabkan terutama karena biaya operasional murah dan pengoperasian yang sederhana. Namun, kualitas air sungai yang semakin tidak terkendali akibat input bahan-bahan pencemar organik dari aktivitas manusia, membuat kualitas produk air bersih semakin mengkuatkan. Koagulan dan desinfektan yang digunakan tidak mampu mereduksi kandungan PhACs dalam air baku.

Pada penelitian ini, waktu kesetimbangan sorpsi salah satu bahan farmasi golongan beta-blocker yaitu propranolol, ditentukan dengan menggunakan eksperimen secara batch skala laboratorium. Proses ini dapat memprediksi lamanya propranolol dapat terretardasi dalam lapisan tanah. Sehingga nantinya dapat diaplikasikan dalam pengolahan awal air baku sebelum masuk unit pengolahan di perusahaan daerah air minum Lhokseumawe. Simulasi laboratorium sangat penting sebelum mengaplikasikan ke lingkungan sebenarnya karena lebih mudah dilakukan dan relatif menghemat tenaga dan biaya.

#### **Aplikasi Sorpsi oleh Sedimen Alam**

Sorpsi secara alamiah terjadi pada saat air dari permukaan tanah mengalir ke bagian lapisan tanah. Tidak hanya kontaminan berupa bahan-bahan organik dan anorganik yang dapat dieliminasi, berbagai jenis bakteri patogen dapat juga dimusnahkan ketika air berinfiltrasi ke dalam tanah. Beberapa proses yang terjadi selama infiltrasi air ke dalam tanah adalah filtrasi, biodegradasi, adsorpsi, pengendapan secara kimia, dan reaksi redoks (Worch, 2004).

Pada penelitian tentang sorpsi metoprolol dengan sorben silika, diperoleh bahwa metoprolol dapat mencapai kesetimbangan dengan

## **2 Metodologi**

Penelitian ini dilakukan di laboratorium Teknik Kimia Politeknik Negeri Lhokseumawe (PNL) sejak bulan Juli 2013 sampai dengan bulan Oktober 2013.

## **2.1 Alat dan bahan**

Alat-alat yang digunakan adalah erlenmeyer bertutup, gelas ukur, pipet tetes, timbangan analitik, dan elektrik shaker untuk mengaduk sampel secara kontinyu.

Sementara bahan yang digunakan adalah sedimen sungai yang diambil dari sungai Krueng Pasee, Aceh Utara, dan propranolol yang dibeli di apotik kota Lhokseumawe.

## **2.2 Metode Penelitian**

Sedimen sungai dicuci dan dikeringkan guna mengurangi kadar organik yang terkandung di dalamnya.

Propranolol dibuat dalam bentuk larutan induk dengan konsentrasi 1000 µg/l. Dari larutan induk diencerkan untuk dibuat larutan dengan konsentrasi 750, 500, 250, dan 100µg/l.

Penentuan waktu kesetimbangan dilakukan dengan memvariasikan berat sorben (1, 2.5, 5, 7.5, 10 g), dengan konsentrasi mikropolutan tetap (500 µg/l). Selain itu juga dilakukan sebaliknya, konsentrasi mikropolutan divariasikan (100, 250, 500, 750, dan 1000 µg/l) dan berat sedimen tetap (5 g) dalam 200 ml air.

Proses sorpsi dilakukan secara batch menggunakan erlenmeyer dan pengadukan menggunakan shaker elektrik pada kecepatan 400 rpm.

## **2.3 Analisa Sampel**

### **2.3.1 Analisa pH**

Penentuan pH sedimen sungai dianalisa menggunakan DIN ISO 10390. Perbandingan padatan dengan cairan 1:5, dengan menggunakan kedua cairan: air dan larutan CaCl<sub>2</sub>. Suspensi tanah dikocok selama 15 menit dan didiamkan sampai tanah mengendap, kemudian elektroda dicelupkan ke dalam cairan tersebut.

### **2.3.2 Konduktivitas Elektrik**

Untuk mengukur konduktivitas sedimen, digunakan metode DIN ISO 11265 dengan perbandingan padatan dengan cairan 1:5 (m/v). Sebanyak 10 gram tanah dicampur dengan 50 ml air murni (air distilasi) dan diaduk selama 30 menit lalu didiamkan selama 5 menit. Cairannya dapat langsung diukur konduktivitasnya dengan cara mencelupkan elektroda ke dalamnya.

### **2.3.3 Karbon organik terlarut (*Dissolved Organik Carbon, DOC*)**

Sebanyak 30 ml sampel disaring dan diturunkan pHnya sampai asam. Penentuan DOC dilakukan dengan TOC-5000 Shimadzu dengan metode NPOC. Range kalibrasi 1 – 10 mg/l dan batas deteksi 0,1 mg/l.

#### 2.3.4 Analisa Konsentrasi Propanolol

Analisa kadar propanolol dalam sampel sebelum melaksanakan batch experiment dan setiap waktu tertentu sampai tercapai kesetimbangan dilakukan dengan HPLC. Sampel dicentrifuge kemudian dilakukan analisa menggunakan Kolom C18, mobile phase berupa acetonitrile dan buffer fosfat pH 4,5 (35:65). Laju alir 1 ml/menit.

### 3 Hasil dan Pembahasan

#### 3.1 Karakterisasi sampel

Sebelum dilakukan sorpsi propanolol oleh sedimen sungai, terlebih dahulu harus ditentukan karakteristik bahan-bahan yang digunakan. Karakteristik sampel yang diuji meliputi pH, konduktivitas, dan DOC.

Analisa pH sampel padatan (sedimen sungai) dilakukan dengan metode standar DIN ISO 10390. Secara umum derajat keasaman sampel berada pada range netral dengan kisaran 6,8 – 7,9. Sedimen sungai memiliki pH 7,0 -7,5 dalam H<sub>2</sub>O sementara dalam CaCl<sub>2</sub> pHnya 7,3 – 8,0. Nilai pH sedimen sungai pada penelitian ini relatif berbeda dengan pH sedimen sungai Yunani (Greek sedimen) pada penelitian sebelumnya yaitu 8,4 dalam H<sub>2</sub>O dan 7,75 dalam CaCl<sub>2</sub> (Z. Fona, 2011). Pada dasarnya, transport bahan farmasi (obat-obatan) dan berbagai bahan organik lainnya dapat dipengaruhi oleh pH. Sebagaimana yang dilaporkan oleh Rahman dan Worch (2005) bahwa pH berpengaruh signifikan terhadap transfer massa dan sorpsi fenol ke dalam tanah. Oleh karena itu, pada penelitian ini pH sampel selalu dijaga tidak melewati atau kurang dari range pH netral.

Sementara itu, konduktivitas bahan-bahan yang digunakan dalam penelitian ini berada pada range normal. Sedimen sungai memiliki konduktivitas yang cenderung lebih tinggi daripada aquades karena secara alamiah, pada sedimen sungai terdapat mineral-mineral. Mineral-mineral tersebut dapat larut dalam air ketika dilakukan proses pengujian. Pada penelitian sebelumnya sedimen yang berasal dari Yunani memiliki nilai konduktivitas yang cenderung tidak berbeda secara signifikan dengan penelitian ini, yaitu 109 µS/cm (Z.Fona, 2011) dan 125 µS/cm (Schaffer, 2010).

Larutan propanolol memiliki nilai pH dan konduktivitas masing.masing pada range 7,0 – 7,9 (dalam H<sub>2</sub>O); 7,4 – 8,4 (dalam CaCl<sub>2</sub>), dan 125 µS/cm (Tabel 1). Konduktivitas larutan propanolol dalam aquades cenderung sama dengan konduktivitas aquades karena propanolol tidak mengandung mineral terlarut yang dapat meningkatkan nilai konduktivitas.

Kadar karbon terlarut atau *dissolved organik carbon* (DOC) menyatakan banyaknya karbon organik terlarut dalam satu liter larutan. Parameter ini berguna untuk memprediksi keberadaan bahan organik dalam air. Kadar karbon organik terlarut dalam penelitian ini sangat rendah yaitu 0,2 mg/l (Tabel 1), sehingga dapat dianggap tidak berpengaruh terhadap proses sorpsi propanolol. Sementara penambahan propanolol ke dalam air aquades meningkatkan kadar karbon organik terlarut menjadi 0,29 – 6,93 tergantung pada konsentrasi propanolol. Dalam hal ini hanya

diukur nilai minimum dan maksimum saja yaitu pada konsentrasi propanolol 100 µg/l dan 1000 µg/l dengan nilai DOC berturut-turut 0,2 dan 6,93 mg/l.

Tabel 1. Karakteristik sampel

Karakteristik	Sedimen	Aquades	Larutan mikropolutan
pH	7,0 - 7,5 (H <sub>2</sub> O)	6,8 (H <sub>2</sub> O)	7,0- 7,9 (H <sub>2</sub> O)
	7,3-8,0 (CaCl <sub>2</sub> )	7,2 (CaCl <sub>2</sub> )	7,4 – 8,4 (CaCl <sub>2</sub> )
Konduktivitas elektrik, µS/cm	125	15-70	125
DOC, mg/l	-	0,2	0,29-6,93
pKa	-	-	9,5 <sup>a</sup>
Log K <sub>ow</sub>	-	-	0,78 (pH 7) <sup>b</sup>

<sup>a</sup> www.syrres.com

<sup>b</sup> Liu,dkk,(\_\_\_\_\_)

Obat-obatan golongan PhACs grup beta-blocker seperti atenolol, metoprolol, dan juga propanolol disebutkan sebagai bahan yang relatif persisten (Bendz dkk, 2005) pada kondisi tertentu. Oleh karena itu, perlakuan pada penelitian dilakukan dengan pengkondisian yang relatif mendekati untuk tiap variabel penelitian. Hal ini untuk menjaga agar pengaruh perubahan kondisi (seperti pH, konduktivitas, dan DOC), tidak menjadi hal penting dalam proses sorpsi.

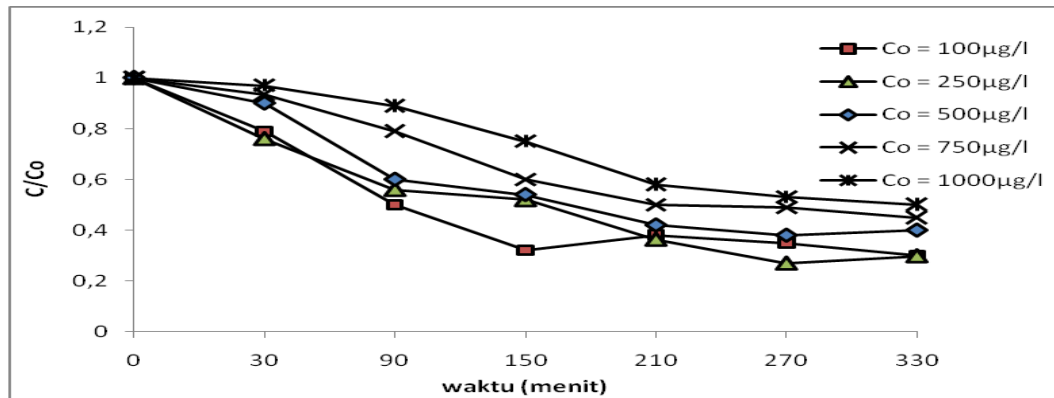
### 3.2 Sorpsi propanolol dalam sedimen sungai

Sorpsi propanolol dilakukan dengan proses *batch* menggunakan erlenmeyer dan pengadukan konstan pada kecepatan 400 rpm.

Propanolol merupakan jenis bahan farmasi yang bersifat polar dan keberadaannya dalam air bermuatan positif pada pH netral. Sebagaimana halnya bahan farmasi golongan beta-blocker lainnya (atenolol dan metoprolol), propanolol bersifat spesifik dalam hal interaksi dalam lapisan tanah. Penelitian secara *batch* dilakukan guna mempelajari karakteristik dasar dari sorpsi propanolol dalam sedimen sungai. Gambar 1 dan Gambar 2 menunjukkan lamanya pencapaian tahap kesetimbangan dari proses sorpsi. Pengaruh konsentrasi sampel propanolol dalam air diuji guna mempelajari pengaruh konsentrasi sampel terhadap pencapaian kesetimbangan.

Berdasarkan Gambar 1 kesetimbangan dicapai pada waktu operasional 150 - 210 menit. Pada konsentrasi sampel awal 100 µg/l (Co = 100 µg/l), kesetimbangan dicapai pada waktu sekitar 150 menit, sementara pada konsentrasi sampel awal yang tinggi (Co = 1000 µg/l), dicapai kesetimbangan pada waktu operasi 210 menit. Sehingga dapat dinyatakan bahwa pencapaian kesetimbangan berada pada range 150-210 menit. Pada penelitian tentang sorpsi menggunakan bahan baku metoprolol

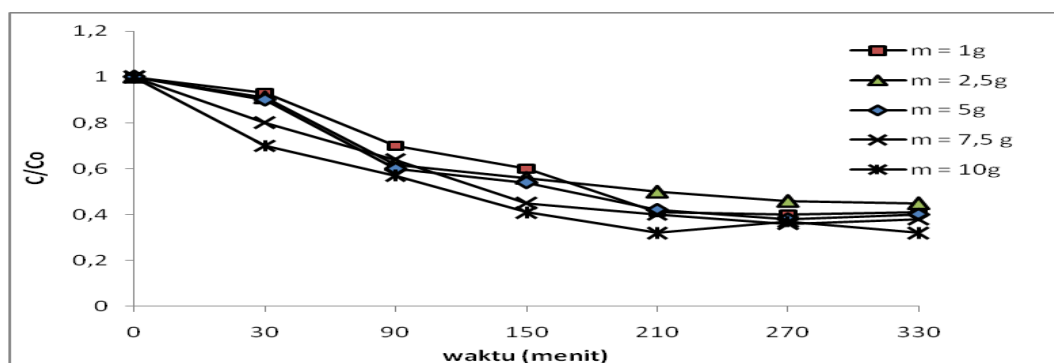
dengan sorben sedimen Yunani, diperoleh waktu sorpsi yang lebih kecil dari 5 jam (Z. Fona, 2011). Dalam penelitian tersebut, sampling dilakukan setiap 5 jam, sehingga waktu kesetimbangan sebenarnya tidak dapat ditentukan.



**Gambar 1.** Pengaruh konsentrasi terhadap sorpsi propranolol dalam sedimen sungai

Dari Gambar 1 dapat dilihat bahwa konsentrasi propranolol memberikan pengaruh yang tidak terlalu besar terhadap pencapaian kesetimbangan. Pada konsentrasi awal propranolol 100 µg/l dibandingkan dengan konsentrasi 1000 µg/l propranolol, kesetimbangan dicapai dalam waktu yang mendekati 210 menit.

Gambar 2 menjelaskan pengaruh berat sorben sedimen sungai terhadap capaian waktu kesetimbangan konsentrasi propranolol. Dapat dilihat bahwa semakin banyak sedimen sungai digunakan, maka semakin banyak juga propranolol yang diserap oleh sedimen. Namun dikaitkan dengan lamanya pencapaian kesetimbangan, waktu 210 menit adalah waktu yang menunjukkan tidak ada penambahan sorpsi propranolol ke dalam sedimen sungai. Dengan kata lain, kesetimbangan diperoleh pada waktu tersebut. Hal ini sesuai dengan hasil penelitian yang diperoleh pada Gambar 1 yang memvariasikan konsentrasi polutan.



**Gambar 2.** Pengaruh berat sedimen sungai terhadap sorpsi propranolol

Meskipun dikatakan bahwa atenolol, metoprolol, dan propranolol merupakan senyawa yang persisten pada kondisi tertentu (Bendz dkk, 2005), atenolol merupakan senyawa yang dapat dengan mudah terdegradasi, propranolol sedikit terdegradasi,

sedangkan metoprolol lebih stabil (Vieno dkk, 2006). Karakteristik ketiga senyawa golongan beta-blocker tersebut memiliki kekhasan masing-masing. Oleh karena itu, penting untuk dilakukan penelitian secara lebih detil tentang karakteristik sorpsi baik dalam skala laboratorium maupun aplikasi di alam. Pada penelitian sebelumnya, metoprolol dapat mencapai kesetimbangan sorpsi kurang dari 5 jam waktu operasi secara batch. Sementara pada proses secara kolom, waktu kesetimbangan dicapai lebih dari 5 jam. Hal ini disebabkan metode sorpsi menggunakan kolom lebih lambat karena mengikuti kondisi infiltrasi dan perkolasi air alamiah ke dalam lapisan tanah yang memiliki laju alir sekitar 0,5 ml/menit (Z.Fona, 2011).

Ditinjau dari nilai konstanta disosiasi, propranolol memiliki nilai pKa 9,5 (<http://esc.syrres.com/esc/datalog.htm>), sehingga pada pH sekitar 7 akan berada dalam kondisi kationik. Dalam penelitian ini, pH proses adalah netral (7-7,9), sehingga dapat dipastikan bahwa propranolol berbentuk kation dalam larutan. Dalam kondisi tersebut, proses interaksi dengan media sorben sedimen sungai berlangsung secara sorpsi kation, sehingga pertukaran kation (*cation exchange*) mengontrol proses tersebut.

Sifat hidrofobitas propranolol dapat ditentukan berdasarkan nilai  $K_{ow}$  (Ferrante, 1996). Apabila nilai  $\log K_{ow}$  tinggi maka senyawa tersebut memiliki tingkat hidrofobitas yang tinggi pula, sehingga cenderung teradsorpsi dalam sedimen (Bedient dkk, 1994) dibandingkan dengan senyawa kurang hidrofobik.  $\log K_{ow}$  propranolol adalah 0,78 pada pH 7 (Tabel 1). Hal ini menunjukkan bahwa propranolol kurang hidrofobik dibandingkan metoprolol yang memiliki  $\log K_{ow}$  1,88. Namun propranolol lebih hidrofobik dibandingkan atenolol ( $\log K_{ow}$  0,16) (<http://esc.syrres.com/esc/datalog.htm>). Berdasarkan nilai tersebut, dapat diprediksi bahwa propranolol lebih mudah diadsorpsi dibandingkan dengan atenolol.

Menurut Z.Fona (2013), meskipun atenolol dan metoprolol memiliki rumus molekul dan rumus struktur yang hamper mirip, dan sama-sama berfungsi sebagai obat anti hipertensi dan jantung, tetapi karakteristik sorpsi dalam sedimen Yunani berbeda. Karena itu, propranolol yang merupakan famili yang sama dengan kedua jenis obat di atas, dan meskipun memiliki rumus kimia yang hampir sama, karakter sorpsinya dalam sedimen alam tidak dapat diprediksi ataupun disamakan.

Penelitian dan informasi tentang sorpsi propranolol masih sangat terbatas, sehingga perlu dilakukan penelitian lanjutan tentang karakteristik sorpsi dengan menggunakan kolom. Karakteristik sedimen sungai juga perlu diteliti lebih jauh, seperti penentuan PZC (*point of zero charge*), kadar organik dalam sedimen sungai, dan penentuan CEC (*cation exchage capacity*). Parameter-parameter tersebut sangat mempengaruhi sorpsi PhACs ke dalam sedimen alami.

### 3.3 Kesimpulan

Propranolol dapat diadsorpsi oleh sedimen sungai. Waktu kesetimbangan diperoleh setelah 150 menit kontak antara sedimen sungai dengan larutan propranolol. Nilai pKa propranolol adalah 9,4, maka pada pH 7 propranolol berada dalam keadaan kationik sehingga proses sorpsi didominasi oleh pertukaran ion.

---

**4 Daftar Pustaka**

- Bedient, P.H., Rifai, H.S., and Newell, C.J., 1994. "Ground water contamination: transport and remediation." Prentice Hall. Englewood Cliffs. NJ.
- Bendz, D., Paxeus, N.A., Ginn, T.R, and Loge, F.J., 2005. "Occurrence and fate of pharmaceutically active compounds in the environment, a case study: Höje River in Sweden." J. of Hazardous Materials 122: 195-204.
- DIN ISO 10390:2005-12 Bodenbeschaffenheit-Bestimmung des pH-Wertes (ISO 10390:2005).
- DIN ISO 11265:1997-06 Bodenbeschaffenheit-Bestimmung der spezifischen elektrischen Leitfähigkeit (ISO 11265:1994 + ISO 11265:1994/Corr.1:1996).
- Ferrante, D., 1996. "Sorption process. Groundwater pollution primer." <http://www.cee.vt.edu/ewr/environmental/teach/gwprimer/sorp/sorp.html>. 28 September 2013.
- <http://esc.syrres.com/esc/datalog.htm>. 20 Oktober 2013.
- Liu, Q. T., R, A.M., Robinson, P.P., Grey, N., Smith, R.M., \_\_\_\_\_. "Roles of Partitioning and phototransformation in predicting the fate and movement of pharmaceuticals in UK and US rivers." AstraZeneca Global Safety Health and Environment. UK. Canada.
- Rahman, Md. M., and Worch, E., 2005. "Nonequilibrium sorption of phenol onto geosorbents: the impact of pH on intraparticle mass transfer." Chemosphere 61: 1419-1426.
- Sires, I., Oturan, N., and Oturan, M.A., 2010. "Electrochemical degradation of  $\beta$ -blockers. Studies on single and multicomponent synthetic aqueous solutions." Water Research 44: 3109-3120.
- Vieno, M.N., Härkki, H., Tuhkanen, T., and Kroenberg., 2007. "Occurence of pharmaceuticals in river water and their elimination in a pilot-scale drinking water treatment plant. " Env. Sci. Technol. 41: 5077-5084
- Vieno, M.N., Tuhkanen, T., Kronberg, L., 2006. "Analysis of neutral and basic pharmaceuticals in sewage treatment plants and recipients rivers using solid phase extraction and liquid chromatography-tandem mass spectrometry detection." J. of Chromatography 1134: 101.
- Z.Fona. 2011. "Investigation of Cationic Organic Pollutant Behavior in Aquiver: Laboratory Experiments." Tesis Magister, Institute of Water Chemistry, University of Technology Dresden, Jerman.
- Z.Fona. 2013., "Study of atenolol and metoprolol sorption behaviour on natural sedimen." International Journal of Chemical dan Petrochemical Technology. Vol 3 (5): 1 – 8.