

## Studi Komputasi Energetika dan Mekanisme Reaksi Degradasi Pestisida Oxamyl di Lingkungan

BADRA SANDITYA RATTYANANDA<sup>1\*</sup>

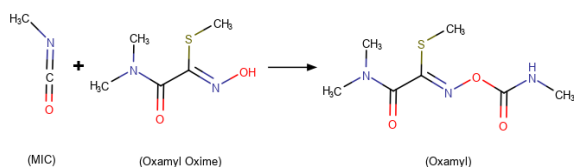
<sup>1</sup>Badan Riset & Inovasi Nasional (BRIN), Jl. Tamansari No.71-Bandung

\* alamat email korespondensi: badra.sanditya.rattyanda@brin.go.id

Informasi Artikel	Abstrak/Abstract
<p>Kata Kunci: Oxamyl; pestisida; degradasi; non- spontan; <i>Pseudomonas sp.</i></p> <p>Keywords: Oxamyl; pesticide; degradation; non- spontaneous; <i>Pseudomonas sp.</i></p>	<p>Salah satu permasalahan utama dalam dunia pertanian adalah adanya serangan hama yang dapat mengakibatkan gagal panen. Pestisida adalah salah satu zat kimia untuk menanggulangi masalah serang dari hama, salah satu jenis yang cukup baik adalah pestisida formulasi dari oxamyl. Dibalik keampuhannya untuk membasmi hama, oxamyl dilarang di beberapa negara karena isu pencemaran lingkungan. Maka dari itu, perlu dilakukan penelitian apakah oxamyl dapat terdegradasi secara spontan pada lingkungan. Penelitian dilakukan dengan <i>software</i> ORCA 5.0.3 untuk menghitung struktur optimal menggunakan fungsional DFT PBE dan himpunan basis 6-31G. Struktur yang telah teroptimasi dengan palarut implisit air metode SMD dilanjutkan perhitungan frekuensi secara numerikal disebabkan penyertaan metode SMD hanya dapat dihitung secara numerikal. Reaksi degradasi dari oxamyl terjadi simultan dengan secara hidrolisis dan reduksi. Degradasi secara hidrolisis berjalan secara endotermis dan bersifat non-spontan pada suhu rendah, degradasi ini dapat menjadi spontan bila suhu dinaikkan menjadi 94,4 °C atau dibantu dengan adanya biokatalis berupa bakteri dari genus <i>Pseudomonas</i> untuk menurunkan energi pengaktifan. Degradasi secara reduksi menghasilkan nilai <math>\Delta G &lt; 0</math>, <math>\Delta H &lt; 0</math> dan <math>\Delta S &gt; 0</math> yang dari nilai tersebut dapat diprediksi reaksi bersifat eksotermis dan spontan di segala suhu. Lebih lanjut, perlu dilakukan pencarian keadaan transisi untuk mengetahui besaran energi pengaktifan dari porsis degradasi. Untuk penelitian di lapangan perlu sekiranya untuk langsung menambahkan biokatalis untuk mengoptimalkan proses degradasi disebabkan reaksi berjalan secara tidak spontan dan membutuhkan kalor.</p> <p><i>The one of main problems in the agriculture field was the presence of pests that can cause crop failure. Pesticide was a chemical substance to accomplish the problem of attack from pests, one type that good enough was the pesticide formulation from oxamyl. Behind its efficacy to eradicate pests, oxamyl was banned in several countries due to environmental pollution issues. Therefore, it was necessary to do research that oxamyl can be degraded spontaneously in the environment. The research was conducted using ORCA 5.0.3 software to calculate the optimal structure using the PBE DFT functional and the 6-31G basis set. The structure that has been optimized with the implicit solvent water SMD method was continued with numerical frequency calculations because the inclusion of the SMD method can only be calculated numerically. Oxamyl degradation reaction occurs simultaneously by hydrolysis and reduction. Degradation with hydrolysis mechanism was endothermic and non-spontaneous at low temperatures, this degradation can be spontaneous when the temperature was increased to 94.4 °C or assisted by the presence of biocatalysts in the form of bacteria from the genus <i>Pseudomonas</i> to reduce activation energy. Degradation by reduction mechanism resulted in the values of <math>G &lt; 0</math>, <math>H &lt; 0</math> and <math>S &gt; 0</math> which from these values can be predicted that the reaction will be exothermic and spontaneous at all temperatures. Furthermore, it was necessary to search for the transition state to determine the amount of activation energy of the degradation process. For research in the field, it was necessary to directly add a biocatalyst to optimize the degradation process because the reaction is not spontaneous and requires heat.</i></p>

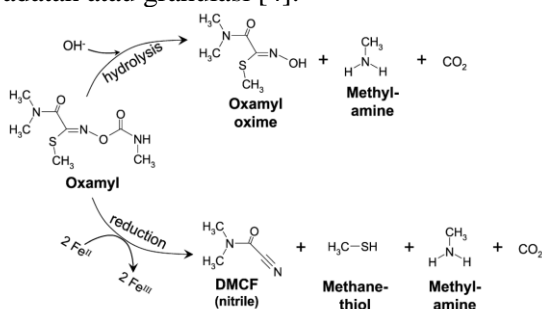
### PENDAHULUAN

Oxamyl adalah pestisida berjenis insektisida yang diperoleh dari reaksi antara Metil Isosianat (MIC) dengan Oxamyl Oxime [1].



Gambar 1 Reaksi sintesis oxamyl

Oxamyl semua direkomendasikan untuk memberantas hama berjenis nematoda dan serangga [2], akan tetapi sejak tahun 1996 penggunaan dalam formulasi granulat dilarang di US sebab dikategorikan sangat beracun untuk mamalia di sekitar area perkebunan [3]. Akan tetapi, penggunaan dalam formulasi likuid masih diperbolehkan di US dan di negara lain yang memiliki regulasi berbeda. Hal ini disebabkan formulasi dalam bentuk likuid lebih mudah terdegradasi di lingkungan daripada bentuk padatan atau granulansi [4].



Gambar 2 Reaksi degradasi oxamyl [5]

Proses degradasi oxamyl terjadi secara simultan melalui dua jenis reaksi, yaitu hidrolisis dan reduksi [5]. Akan tetapi, data dari aspek energetika reaksi tersebut belum ada. Maka dari itu, perlu untuk dilakukan studi tentang energetika reaksi agar dapat diketahui sifat dari reaksi tersebut dan apakah butuh perlakuan tambahan dari manusia untuk mempercepat degradasi tersebut [6].

Kimia komputasi teoritis adalah suatu cabang ilmu kimia yang menggunakan komputer untuk menyelesaikan solusi-solusi teoritis dari suatu molekul. Untuk perhitungan ditingkat elektron digunakan persamaan schrödinger sebagai solusi empiris yang dengannya dapat diprediksi sifat-sifat serta aspek energetika dari molekul tersebut.

Dalam komputasi kimia, persamaan schrödinger diselesaikan dengan pendekatan fungsi kerapatan/DFT dan untuk simulasi ini dipilih fungsional PBE [7] yang menambahkan energi *Exchange-Correlation* sebagai koreksi. Himpunan basis yang digunakan sebagai tebakan awal dipilih 6-31G [8] yang termasuk jenis himpunan basis *split valence-double zeta*.

Fungsional PBE dengan himpunan basis 6-31G tersebut cocok diaplikasikan untuk perhitungan molekul sederhana seperti oxamyl yang dapat menghasilkan akurasi cukup baik dengan biaya komputasi rendah.

Aspek energetika dicari menggunakan perhitungan frekuensi vibrasi secara numerikal, hal ini karena perhitungan dengan solven jenis SMD [9] tidak hanya tersedia secara numerikal. Hasil dari perhitungan didapatkan komponen-komponen energi pembentuk energi dalam (U) yang kemudian dapat dicari dengan persamaan :

$$E_{Inner} = E_{Electronic\ Orbital} + E_{ZPE} + E_{Thermal}$$

Energi elektronik dari orbital didapatkan dari perhitungan OPT. Sedangkan, energi ZPE dan energi termal didapatkan dalam perhitungan frekuensi.

Dari data energi dalam dapat dicari entalpi dan entropi dengan menggunakan persamaan :

$$H = E_{inner} + PV$$

Sedangkan, entropi didapatkan dari rumus :

$$T * S = T * [S_{Electronic} + S_{translational} + S_{rotational} + S_{vibrational}]$$

Dari entalpi dan entropi, kita dapat mencari energi bebas gibbs dengan persamaan :

$$G = H - T * S$$

Entalpi, entropi, dan energi bebas gibbs dari reaksi yang diperoleh akan digunakan untuk menentukan prediksi sifat-sifat dari reaksi degradasi.

## EKSPERIMEN

### Material

Material yang digunakan berupa struktur molekul dari spesi reaktan oxamyl dan air. Struktur dari produk yang berupa Oxamyl Oxime, Dimethylcarbamyl Cyanide, Methanethiol, Karbon dioksida, dan Metilamin, serta katalis berupa FeO dan Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

### Perangkat Lunak

Perangkat lunak yang digunakan untuk simulasi adalah *software* ORCA versi 5.0.3 [10]. Lalu, untuk menggambar atom digunakan avogadro [11] dan visualisasi hasil digunakan *chemcraft* [12]. Digunakan pula perangkat lunak *notepad++* untuk menulis *script* perintah dan input.

## Perangkat Keras

Perangkat keras yang digunakan adalah komputer performa tinggi bertipe ASUS ROG Huracan G21CX dengan spesifikasi prosesor Intel® Core™ i7, GPU VGA-Card tipe NVIDIA® GeForce® RTX 1070 8GB, RAM sebesar 32 GB DDR 4, dan menggunakan dual OS Win 10 & Ubuntu 22.04 LTS-Jammy Jellyfish.

## Prosedur

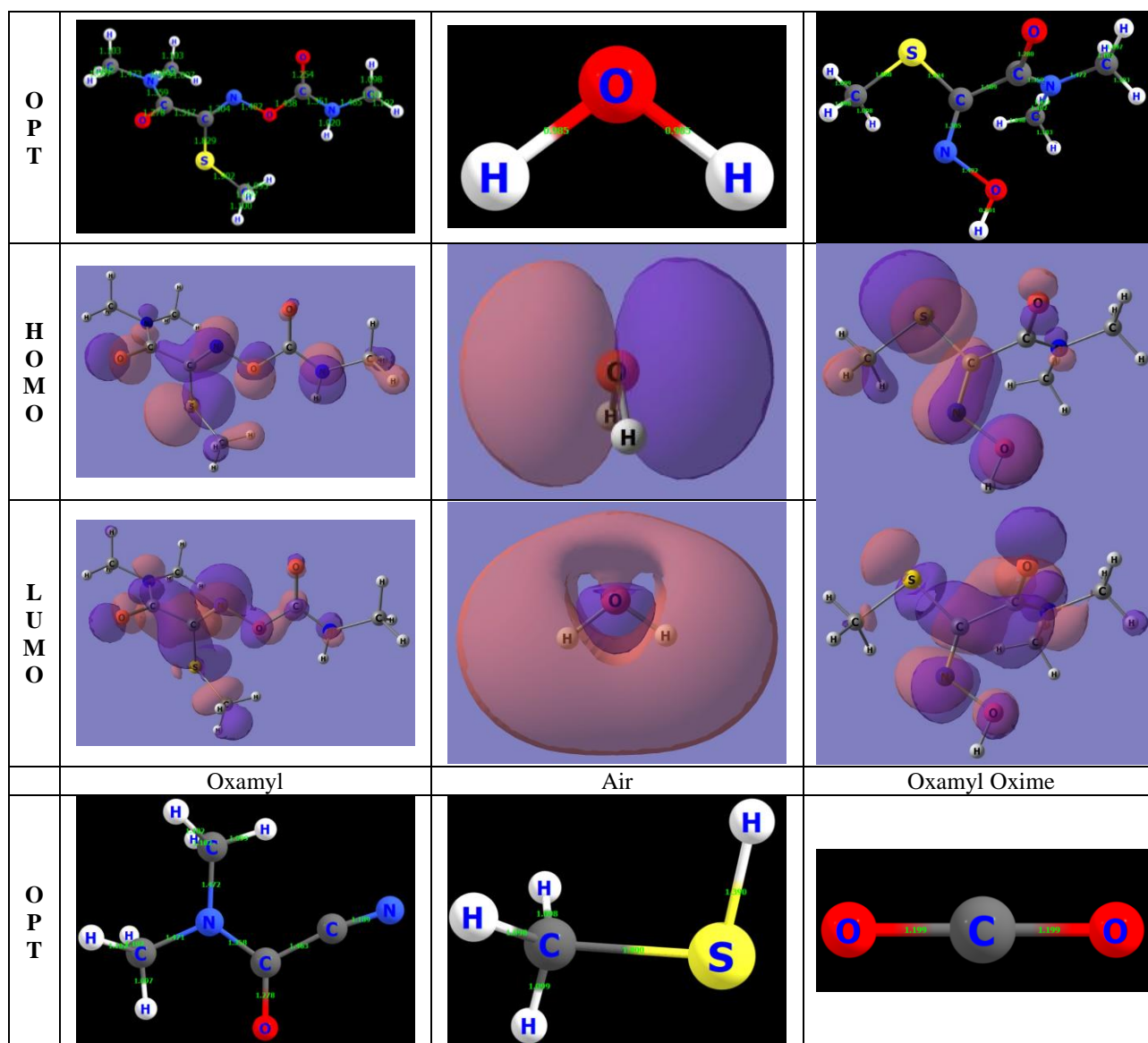
Mula-mula digambar struktur dari oxamyl dengan perangkat lunak avogadro, kemudian koordinat struktur dimasukkan kedalam file input dengan menambahkan *script* perintah sesuai dengan petunjuk program ORCA dengan perangkat lunak *notepad++*.

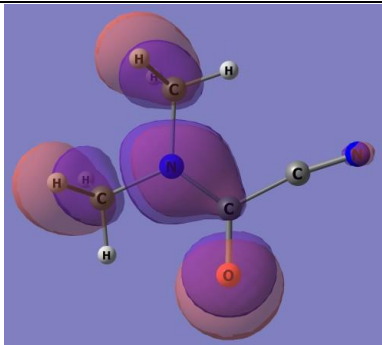
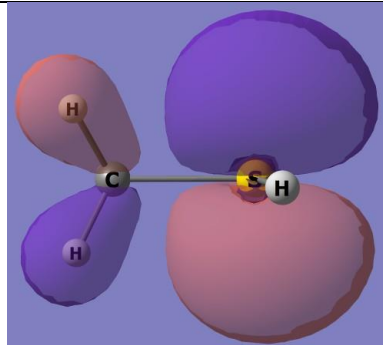
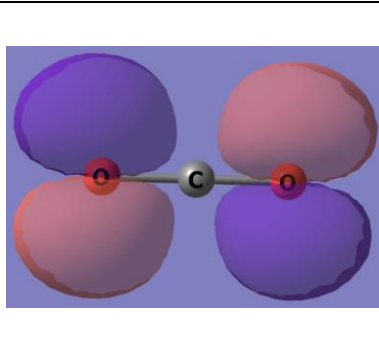
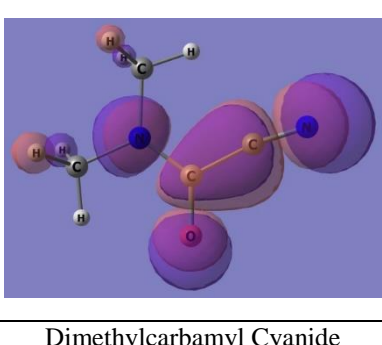
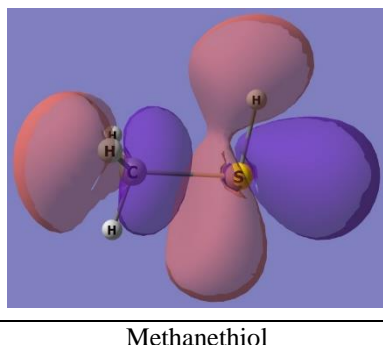
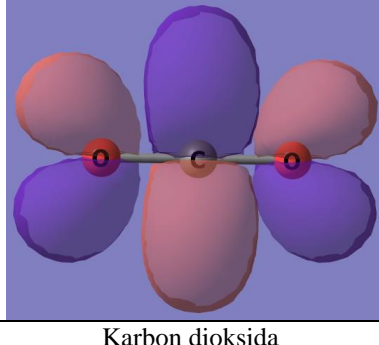
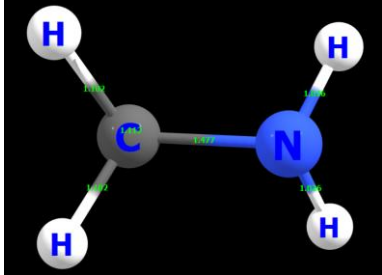
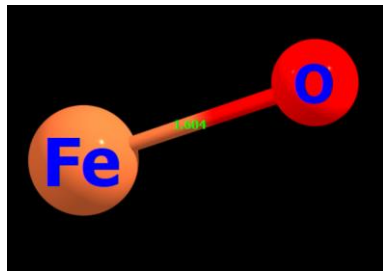
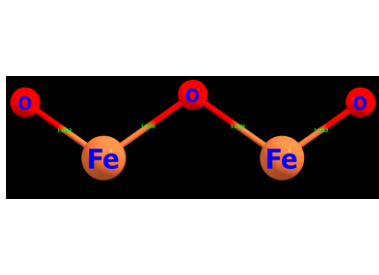
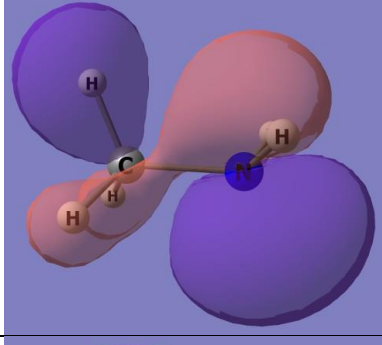
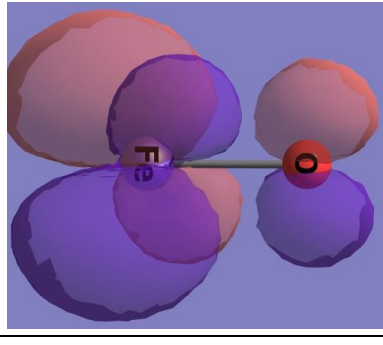
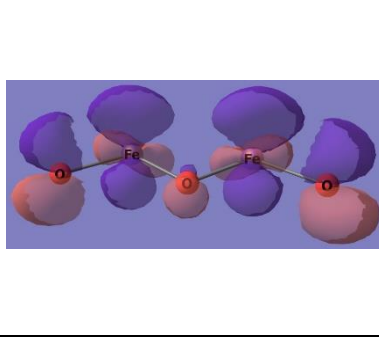
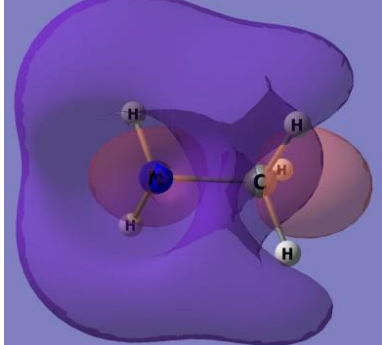
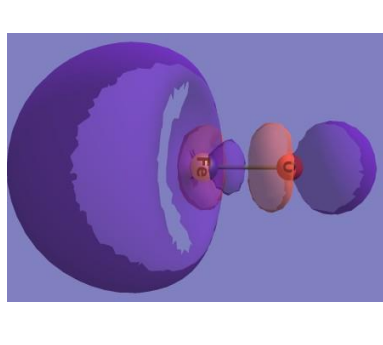
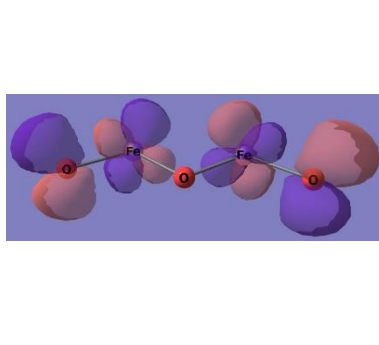
Perhitungan optimasi geometri untuk semua spesi dilakukan dengan fungsional PBE dan himpunan basis 6-31G dengan pelarut air. Kemudian, struktur tersebut langsung dilakukan perhitungan frekuensi vibrasi menggunakan fungsional dan himpunan basis yang sama.

## HASIL DAN PEMBAHASAN

### Struktur Teroptimasi, Orbital Molekul, dan Serapan UV-Vis

Seluruh spesi yang terlibat dalam reaksi telah berhasil ditemukan struktur teroptimasinya. Didapatkan pula orbital molekul HOMO dan LUMO dari semua spesi. Keseluruhannya dirangkum dalam **Gambar 3**.



H O M O			
L U M O			
	Dimethylcarbamylyl Cyanide	Methanethiol	Karbon dioksida
O P T			
H O M O			
L U M O			
	Metilamin	FeO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>

Gambar 3 Struktur teroptimasi, orbital molekul HOMO & LUMO dari semua spesi

**Tabel 1** Energi Transisi elektronik & serapan UV-VIS dari Semua Spesi

Nama	HOMO		LUMO		Energi Transisi (eV)	Serapan (nm)
	Orbital	Energi (eV)	Orbital	Energi (eV)		
Oxamyl	58	-5,708	59	-2,058	3,650	339,72
Air	5	-6,323	6	1,560	7,883	157,28
Dimethylcarbamy cyanide	26	-6,093	27	-2,437	3,656	339,09
Methanethiol	13	-5,466	14	0,133	5,599	221,45
Karbon dioksida	11	-8,639	12	-0,793	7,846	158,03
Metilamin	9	-4,570	10	1,981	6,551	189,26
Oxamyl Oxime	43	-5,437	44	-1,651	3,785	327,53
FeO	17	-3,746	20	-1,787	1,958	633,09
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	38	-4,372	43	-2,761	1,611	769,52

Dari perhitungan tersebut juga dapat ditemukan energi hasil transisi elektronik dari HOMO ke LUMO yang sebanding dengan serapan UV-VIS. Hasilnya dapat dilihat pada **Tabel 1**. Hampir ke semua spesi yang merupakan degradasi dari oxamyl memiliki serapan sinar pada spektrum ultraviolet.

### Energi Dalam, Entalpi, Entropi, dan Energi Bebas Gibbs

Energi dalam, entalpi, entropi, serta energi bebas gibbs dari semua spesi yang terlibat dalam reaksi dapat dilihat pada **Tabel 2**. Energi dalam didapatkan dengan menambahkan energi elektronik dengan energi potensial pada suhu 0 Kelvin dan energi termal. Energi ZPE (*Zero Point Energy*) adalah energi vibrasi yang terjadi pada suhu 0 Kelvin, dimana pada suhu tersebut atom dalam keadaan diam, sehingga tidak terjadi gerak translasi dan rotasi. Penjumlahan dari energi elektronik dan energi ZPE disebut juga dengan energi dalam 0 K atau energi kimia. Energi termal atau koreksi termal adalah energi yang didapatkan

dengan menaikkan suhu dari atom-atom dalam perhitungan QM hingga suhu kamar (298.15K) dan tekanan atmosfer (1.00 atm). Energi termal adalah kontribusi dari tiga energi, yaitu energi termal translasi, rotasi, dan vibrasi [13].

Pada persamaan entalpi menggunakan persamaan gas ideal PV yang sebanding dengan NKT, dimana saat jumlah mol 1 didapatkan  $K^*T$  dan nilai ini disebut nilai koreksi entalpi. Entropi total adalah kontribusi dari entropi elektronik, translasi, rotasi, dan vibrasi. Nilai tersebut langsung dikalikan dengan temperatur agar didapatkan satuan dari energi. Nilai ini juga disebut koreksi entropi.

### Energetika Degradasi Oxamyl

Dari data entalpi dan energi bebas gibbs dapat ditentukan prediksi sifat termokimia dari reaksi. Untuk termokimia reaksi degradasi dengan mekanisme hidrolisis sebagai berikut :

$$\Delta H_{reaksi} = \Delta H_{produk} - \Delta H_{pereaksi} \\ = [\Delta H_{Oxamyl\ Oxime} + \Delta H_{Metilamin} + \Delta H_{CO_2}] - [\Delta H_{Oxamyl} + \Delta H_{Air}]$$

**Tabel 2.** Energi-energi yang didapatkan dari perhitungan frekuensi vibrasi dari Semua Spesi dalam satuan hartree

Nama	Energi elektronik	ZPE	Koreksi Termal	Energi dalam (U)	Entalpi (H)	Entropi (S)	Energi Bebas Gibbs (G)
Oxamyl	-1061,497	0,207	0,017	-1061,274	-1061,273	0,063	-1061,336
Air	-76,317	0,020	0,003	-76,294	-76,293	0,021	-76,315
Dimethyl carbamy cyanide	-340,254	0,099	0,008	-340,148	-340,147	0,041	-340,188
Metantiol	-438,410	0,045	0,004	-438,362	-438,361	0,029	-438,390
Karbon dioksida	-188,318	0,010	0,003	-188,305	-188,304	0,025	-188,328
Metilamin	-95,698	0,063	0,003	-95,632	-95,631	0,027	-95,659
Oxamyl Oxime	-853,772	0,153	0,013	-853,606	-853,605	0,052	-853,657
FeO	-1338,323	0,002	0,002	-1338,318	-1338,317	0,025	-1338,342
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-2751,977	0,008	0,007	-2751,963	-2751,962	0,040	-2752,002

$$= [-853,605 + -95,631 + -188,305] - [-1061,273 + -76,293]$$

$$= 0,026 \text{ Eh} = 67,593 \text{ kJ/mol}$$

Sedangkan, untuk energi bebas gibbs dari degradasi secara hidrolisis :

$$\begin{aligned} \Delta G_{reaksi} &= \Delta G_{produk} - \Delta G_{pereaksi} \\ &= [\Delta G_{Oxamyl \ Oxime} + \Delta G_{Metilamin} + \Delta G_{CO_2}] - [\Delta G_{Oxamyl} + \Delta G_{Air}] \\ &= [-853,657 + -95,659 + -188,328] - [-1061,336 + -76,315] \\ &= 0,006 \text{ Eh} = 16,254 \text{ kJ/mol} \end{aligned}$$

Dari perhitungan di atas didapat bahwa degradasi secara hidrolisis bersifat endotermis yang dalam keberlangsungannya degradasi membutuhkan kalor. Karena nilai  $\Delta G > 0$ ,  $\Delta H > 0$  dan  $\Delta S > 0$ , maka dapat disimpulkan bahwa degradasi secara hidrolisis bersifat non-spontan pada suhu rendah dan dapat menjadi spontan bila dinaikkan suhunya menjadi 94,4 °C [14]. Degradasi secara hidrolisis juga dapat dibantu dengan adanya biokatalis untuk menurunkan energi pengaktifan agar reaksi menjadi spontan [15].

Sedangkan, untuk degradasi secara reduksi didapatkan sebagai berikut :

$$\begin{aligned} \Delta H_{reaksi} &= \Delta H_{produk} - \Delta H_{pereaksi} \\ &= [\Delta H_{DCC} + \Delta H_{Metantio} + \Delta H_{Metilamin} + \Delta H_{CO_2} + \Delta H_{Fe_2O_3}] \\ &\quad - [\Delta H_{Oxamyl} + \Delta H_{Air} + 2 \cdot \Delta H_{FeO}] \\ &= [-340,147 + -438,361 + -95,631 + -188,305 + -2751,962] \\ &\quad - [-1061,273 + -76,293 + 2 \cdot -1338,317] \\ &= -0,204 \text{ Eh} = -535,177 \text{ kJ/mol} \end{aligned}$$

Untuk energi bebas gibbs dari degradasi secara hidrolisis :

$$\begin{aligned} \Delta G_{reaksi} &= \Delta G_{produk} - \Delta G_{pereaksi} \\ &= [\Delta G_{DCC} + \Delta G_{Metantio} + \Delta G_{Metilamin} + \Delta G_{CO_2} + \Delta G_{Fe_2O_3}] \\ &\quad - [\Delta G_{Oxamyl} + \Delta G_{Air} + 2 \cdot \Delta G_{FeO}] \\ &= [-340,188 + -438,390 + -95,659 + -188,328 + -2752,002] \\ &\quad - [-1061,336 + -76,315 + 2 \cdot -1338,342] \\ &= -0,231 \text{ Eh} = -607,639 \text{ kJ/mol} \end{aligned}$$

Selama proses degradasi secara reduksi, reaksi akan melepaskan kalor yang dibuktikan dengan nilai entalpi yang negatif sehingga reaksi berlangsung secara eksotermis. Sedangkan, karena nilai  $\Delta G < 0$ ,  $\Delta H < 0$  dan  $\Delta S > 0$ , maka reaksi akan berjalan spontan pada semua suhu [14].

## SIMPULAN

Dari perhitungan reaksi degradasi oxamyl yang terjadi secara hidrolisis dan reduksi didapatkan hasil yang bersesuaian dengan penelitian pada laboratorium basah. Degradasi secara hidrolisis berlangsung tidak spontan pada suhu kamar sehingga membutuhkan bantuan bioakatalis seperti bakteri dari genus

*Pseudomonas*. Sedangkan, degradasi secara reduksi berjalan spontan pada suhu berapapun. Ke depannya perlu dilakukan perhitungan untuk mencari energi barrier atau penghalang dari reaksi dengan cara mencari keadaan transisi agar didapatkan pendekatan yang lebih komprehensif dari aspek energetika reaksi degradasi oxamyl ini.

## UCAPAN TERIMA KASIH

Ucapan terima kasih diberikan kepada Badan Riset & Inovasi Nasional (BRIN) serta kelompok Komputasi Kimia Teoritis-ITB yang telah memberikan fasilitas simulasi, penulis korepondensi merupakan penulis utama dalam publikasi ini.

## REFERENSI

- [1] M. editor. Bohnet, *Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry*, 6th, compl ed. Weinheim, 2003.
- [2] Omark, *ECOFRIENDLY PEST MANAGEMENT FOR FOOD SECURITY*, 1st ed. Elsevier Inc, 2016.
- [3] National Pesticide Information Center, "EXTOXNET PIP - OXAMYL," 1996. [Online]. Available: <http://extoxnet.orst.edu/pips/oxamyl.htm>. [Accessed: 28-Jun-2022].
- [4] L. Ren *et al.*, "Effects of Granule Size Ranges on Dazomet Degradation and Its Persistence with Different Environmental Factors," *Agriculture*, vol. 12, no. 5, p. 674, 2022.
- [5] G. V. Nano and T. J. Strathmann, "Application of surface complexation modeling to the reactivity of iron(II) with nitroaromatic and oxime carbamate contaminants in aqueous TiO<sub>2</sub> suspensions," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 321, no. 2, pp. 350–359, 2008.
- [6] P. P. J. Haydock, E. L. Ambrose, A. Wilcox, and T. Deliopoulos, "Degradation of the nematicide oxamyl under field and laboratory conditions," *Nematology*, vol. 14, no. 3, pp. 339–352, 2012.
- [7] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, "Generalized Gradient Approximation Made Simple (vol 77, pg 3865, 1996)," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 78, no. 7, pp. 1396–1396, 1997.
- [8] R. Ditchfield, W. J. Hehre, and J. A. Pople, "Self-consistent molecular-orbital methods. IX. An extended gaussian-type basis for molecular-orbital studies of organic molecules," *J. Chem. Phys.*, vol. 54, no. 2, pp.

- 720–723, 1971.
- [9] A. V. Marenich, C. J. Cramer, and D. G. Truhlar, “Universal solvation model based on solute electron density and on a continuum model of the solvent defined by the bulk dielectric constant and atomic surface tensions,” *J. Phys. Chem. B*, vol. 113, no. 18, pp. 6378–6396, May 2009.
- [10] F. Neese *et al.*, “Orca 5.0.3,” 2022.
- [11] Marcus D Hanwell, Donald ECurtis, D. C. Lonie, T. Vandermeersch, E. Zurek, and G. R. Hutchison, “Avogadro: an advanced semantic chemical editor, visualization, and analysis platform,” *Adv. Math. (N. Y.)*, vol. 262, pp. 476–483, 2014.
- [12] Chemcraft, “Chemcraft - Graphical program for visualization of quantum chemistry computations,” 2021. [Online]. Available: <https://www.chemcraftprog.com/index.html>. [Accessed: 24-Mar-2022].
- [13] C. J. Cramer, *Essentials of Computational Chemistry, Theories and Models*, vol. 43, no. 5. 2003.
- [14] M. Silberberg, *Principles of GENERAL CHEMISTRY*, 2nd editio. New York: McGraw-Hill, 2010.
- [15] K. Rousidou *et al.*, “Isolation of oxamyl-degrading bacteria and identification of cehA as a novel oxamyl hydrolase gene,” *Front. Microbiol.*, vol. 7, no. APR, pp. 1–12, 2016.