



UNIVERSITAS INDONESIA

**Pengembangan Sistem Sensor *Chemical Oxygen Demand* Berbasis
Fotoelektrokatalis : Optimalisasi Respon Arus Cahaya Terhadap
Beberapa Senyawa Organik**

SKRIPSI

Diajukan sebagai salah satu syarat untuk memperoleh gelar sarjana sains

**INDRA SAPTIAMA
0606069086**

**FAKULTAS MATEMATIKA DAN ILMU PENGETAHUAN ALAM
PROGRAM STUDI KIMIA
DEPOK
JULI 2010**



UNIVERSITAS INDONESIA

**Pengembangan Sistem Sensor *Chemical Oxygen Demand* Berbasis
Fotoelektrokatalis : Optimalisasi Respon Arus Cahaya Terhadap
Beberapa Senyawa Organik**

SKRIPSI

**INDRA SAPTIAMA
0606069086**

**FAKULTAS MATEMATIKA DAN ILMU PENGETAHUAN ALAM
PROGRAM STUDI KIMIA
DEPOK
JULI 2010**

PERNYATAAN ORISINALITAS

Skripsi ini adalah hasil karya saya sendiri, dan semua sumber baik yang dikutip maupun dirujuk telah saya nyatakan dengan benar.

Nama : Indra Saptiama

NPM : 0606069086

Tanda Tangan :

Tanggal : Juli 2010

HALAMAN PENGESAHAN

Skripsi ini diajukan oleh

Nama : Indra Saptiama
NPM : 0606069086
Program Studi : Kimia
Judul Skripsi : Pengembangan Sistem Sensor *Chemical Oxygen Demand* Berbasis Fotoelektrokatalis :Optimalisasi Respon Arus Cahaya Terhadap Beberapa Senyawa Organik

Telah berhasil dipertahankan di hadapan Dewan Penguji dan diterima sebagai bagian persyaratan yang diperlukan untuk memperoleh gelar Sarjana Sains pada Program Studi Kimia Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam Universitas Indonesia

DEWAN PENGUJI

Pembimbing : Dr. Jarnuzi Gunlazuardi ()
Pembimbing : Dr. Ivandini Tribidasari A ()
Penguji : Dr. Asep Saefumillah ()
Penguji : Dr. Yuni Krisyuningsih Krisnandi ()
Penguji : Drs. Riswiyanto, M.Si ()

Ditetapkan di : Depok
Tanggal : Juli 2010

KATA PENGANTAR

Alhamdulillah, segala puji syukur penulis persembahkan kepada Allah SWT yang telah melimpahkan rahmat, karunia dan petunjuk-Nya sehingga penulis dapat menyelesaikan tugas akhir ini sesuai waktu yang ditargetkan. Salawat dan salam semoga senantiasa terlimpahkan kepada baginda besar Nabi Muhammad SAW yang merupakan suri tauladan bagi semesta alam.

Rasa terima kasih yang begitu dalam penulis ucapkan kepada orang-orang tercinta yang sangat berarti bagi penulis;

1. Kepada orang tua dan saudara-saudara penulis yang telah berkorban begitu besar serta selalu memberikan motivasi dan doa.
2. Kepada Bpk Jarnuzi Gunlazuardi dan Ibu Ivandini Tribidasari selaku dosen pembimbing penelitian yang telah begitu banyak memberikan arahan dan dorongan semangat.
3. Kepada Bpk Riwandi Sihombing selaku pembimbing akademis yang senantiasa memberikan semangat dan bimbingan akademis .
4. Kepada Bpk Ridla Bakri selaku ketua Departemen Kimia FMIPA UI dan Ibu Tresye Utari, Msi selaku koordinator penelitian yang telah memberikan kesempatan dan bantuan dalam penelitian.
5. Kepada seluruh dosen Departemen kimia FMIPA UI yang tidak hanya memberikan begitu banyak ilmu yang bermanfaat, tetapi juga telah menjadi sumber inspirasi yang berarti bagi penulis.
6. Kepada Bpk Hedi Surahman yang telah banyak menyediakan waktu untuk berdiskusi dan memberikan ide serta saran ,selama penelitian berlangsung hingga selesainya penyusunan skripsi ini.
7. Kepada Winda dan Zico selaku teman satu bimbingan yang selalu berbagi informasi dan kerja-samanya selama penelitian.
8. Kepada seluruh rekan-rekan seperjuangan kimia 2006 yang selalu bersama baik suka maupun duka dan selalu kompak.
9. Kepada rekan-rekan S2 dan S3 yang senantiasa memberikan arahan dan diskusi sehingga dapat memecahkan masalah yang sedang dihadapi saat penelitian.

10. Kepada rekan-rekan kimia angkatan 2005, 2007, 2008, 2009 yang tidak bisa disebutkan satu persatu semoga kompak selalu dalam rangkaian keluarga besar kimia UI.
 11. Kepada Mbak Ina, Mbak Cucu, dan Pak Trisno yang telah banyak membantu terlaksananya tugas akhir ini.
 12. Kepada keluarga besar “Asgard” yang telah menjadi rumah kedua bagi penulis.
 13. Kepada semua pihak yang tidak bisa disebutkan namanya yang telah membantu dan memberikan dukungan serta semangat kepada penulis.
- Pada akhirnya penulis berharap skripsi dapat bermanfaat bagi kemajuan ilmu pengetahuan .amin

Depok, Juli 2010

Penulis

**HALAMAN PERNYATAAN PERSETUJUAN PUBLIKASI
TUGAS AKHIR UNTUK KEPENTINGAN AKADEMIS**

Sebagai sivitas akademik Universitas Indonesia, saya yang bertanda tangan di bawah ini:

Nama : Indra Saptiama
NPM : 0606069086
Program Studi : Kimia
Departemen : Kimia
Fakultas : Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam
Jenis karya : Skripsi

demi pengembangan ilmu pengetahuan, menyetujui untuk memberikan kepada Universitas Indonesia Hak Bebas Royalti Noneksklusif (*Non-exclusive Royalty Free Right*) atas karya ilmiah saya yang berjudul :

Pengembangan Sistem Sensor *Chemical Oxygen Demand* Berbasis Fotoelektrokatalis :Optimalisasi Respon Arus Cahaya Terhadap Beberapa Senyawa Organik

beserta perangkat yang ada (jika diperlukan). Dengan Hak Bebas Royalti Noneksklusif ini Universitas Indonesia berhak menyimpan, mengalihmedia/format-kan, mengelola dalam bentuk pangkalan data (database), merawat, dan memublikasikan tugas akhir saya selama tetap mencantumkan nama saya sebagai penulis/pencipta dan sebagai pemilik Hak Cipta.

Demikian pernyataan ini saya buat dengan sebenarnya.

Dibuat di : Depok
Pada tanggal : Juli 2010
Yang menyatakan

(Indra Saptiama)

vi

Universitas Indonesia

ABSTRAK

Nama : Indra Saptiama
Program Studi : Kimia
Judul : Pengembangan Sistem *Sensor Chemical Oxygen Demand (COD)* Berbasis Fotoelektrokatalis :Optimalisasi Respon Arus Cahaya Terhadap Beberapa Senyawa Organik

Penelitian yang dilaporkan ini merupakan bagian dari pengembangan metode baru dalam penentuan nilai COD berbasis fotoelektrokatalisis. Penentuan nilai COD yang diusulkan dilakukan dengan memanfaatkan proses fotoelektrokatalis pada permukaan titanium dioksida. Dalam proses tersebut arus cahaya yang muncul, sebagai akibat oksidasi zat kimia dalam air, dikorelasikan dengan kebutuhan kimiawi oksigen dalam air yang diperiksa. Dalam penelitian ini dilakukan investigasi optimalisasi intensitas lampu UV, bias potensial, tingkat pelapisan TiO₂ dan pengaruh pH. Optimasi ini diharapkan dapat meningkatkan respon arus cahaya yang dihasilkan dari proses photodegradasi senyawa organik, sehingga dapat meningkatkan linieritas dari daerah kerja probe COD yang dikembangkan. Hasil penelitian menunjukkan bahwa aktivitas fotokatalisis optimum diperoleh pada kondisi tingkat pelapisan sebanyak 12 pelapisan, dengan tingkat pengisian TiO₂ sebesar 0.3165 mg/cm², besaran bias potensial 0.3-0.5 V, pH 5-9 dan intensitas lampu maksimal pada keadaan 7 lampu UV (7x 35 uW/cm²). Hasil optimasi ini digunakan untuk mengatur kondisi probe COD dalam uji penentuan nilai COD terhadap larutan air yang masing-masing mengandung glukosa, metanol dan asam benzoat. Hasilnya menunjukkan bahwa dengan kondisi tersebut respon arus cahaya linier terhadap peningkatan konsentrasi zat organik yang setara dengan nilai COD sampai dengan 500 mg/l O₂.

Kata Kunci : fotoelektrokatalis, COD, Optimasi, arus cahaya, bias potensial
xiv+76 halaman; 38 gambar ; 3 tabel
Daftar Pustaka : 27 (1983-2009)

ABSTRACT

Name : Indra Saptiama
Program Study : Chemistry
Title : Development Of Chemical Oxygen Demand Sensor
System Based Photoelectrocatalysis : Optimization
Photocurrent Response Against Some Organic
Compound

This research is part of the development of new methods for the determination of COD based on photoelectrocatalysis on titanium dioxide surface. In this proposed method the COD value is derived from a photocurrent evolved during photoelectrocatalysis oxidation of chemicals in water. In this work, some variables such as UV light intensity, applied potential, the numbers of TiO₂ coating of and the influence of pH, are investigated to optimize the process. The results indicate that the optimum photocurrent is achieved at UV light intensity, numbers of coating, applied potential and pH value at 7 lamps (equal to 7 x is 35 uW/cm²), 12 coatings (equal to 0.3165 mg/cm² loading), 0.3-0.5 V , and 5-9 pH scale, respectively. This optimization is expected to increase photocurrent responses from photodegradation process that eventually improve the linearity of the working dynamic of COD probe. These conditions are set up for the probe and tested against solution of glucose, methanol and benzoic acid in water. The system showed a linear response of photocurrent towards increasing of concentration of chemical that equivalent to COD values up to 500 mg / l O₂.

Key Words : Photoelectrocatalysis, COD, Optimization, Photocurrent, applied potential
xiv+76 page ; 38 pictures ; 3 tables
Bibliography : 27 (1983-2009)

DAFTAR ISI

| | |
|---|----------|
| HALAMAN JUDUL | i |
| PERNYATAAN ORISINILITAS..... | ii |
| LEMBAR PENGESAHAN | iii |
| KATA PENGANTAR..... | iv |
| LEMBAR PERSETUJUAN PUBLIKASI KARYA ILMIAH | vi |
| ABSTRAK | vii |
| DAFTAR ISI | ix |
| DAFTAR GAMBAR DAN TABEL | xi |
| DAFTAR LAMPIRAN | xv |
| 1. PENDAHULUAN | 1 |
| 1.1 Latar Belakang..... | 1 |
| 1.2 Perumusan Masalah..... | 4 |
| 1.3 Tujuan Penelitian..... | 4 |
| 1.4 Ruang lingkup penelitian..... | 4 |
| 1.5 Hipotesis..... | 5 |
| 2. TINJAUAN PUSTAKA | 6 |
| 2.1 Semikonduktor..... | 6 |
| 2.2 Semikonduktor TiO ₂ | 7 |
| 2.3 Mekanisme reaksi fotokatalitik semikonduktor TiO ₂ | 8 |
| 2.4 Mekanisme degradasi fotokatalitik senyawa organik..... | 10 |
| 2.5 Preparasi <i>Inner Wall Conductive Glass Tube</i> (IWCGT)..... | 11 |
| 2.6 Preparasi Fotokatalitik TiO ₂ | 12 |
| 2.7 Fotoelektrokatalis..... | 13 |
| 2.8 Fotoelektrokatalis pada senyawa organik..... | 13 |
| 2.9 Penentuan COD dengan metode standard..... | 14 |
| 2.10 Metode fotoelektrokatalis untuk menentukan nilai COD..... | 14 |
| 2.11 Senyawa Uji | 17 |
| 2.11.1 Glukosa..... | 17 |
| 2.11.2 Metanol..... | 18 |
| 2.11.3 Asam Benzoat..... | 18 |
| 3. METODE PENELITIAN | |
| 3.1 Lokasi penelitian..... | 20 |
| 3.2 Alat..... | 20 |
| 3.3 Bahan | 20 |
| 3.4 Prosedur Kerja..... | 21 |
| 3.4.1 Preparasi <i>Inner Wall Conductive Glass</i> (IWCGT)..... | 21 |
| 3.4.2 Sintesis TiO ₂ dengan metode sol-gel..... | 21 |
| 3.4.3 Immobilisasi TiO ₂ | 21 |

| | | |
|--------------------------------|--|----|
| 3.4.4 | Penentuan optimasi reaktor fotokatalis..... | 22 |
| 3.4.5 | Preparasi reaktor UV..... | 22 |
| 3.4.6 | Pembuatan probe <i>Chemical Oxygen Demand</i> | 23 |
| 3.4.7 | Pembuatan Larutan Uji..... | 24 |
| 3.4.8 | Pengukuran dengan voltammetri..... | 25 |
| 3.4.9 | Pengukuran respon fotocurrent terhadap larutan uji..... | 25 |
| 3.4.10 | Penentuan COD dengan metode standard..... | 26 |
| 4. PEMBAHASAN | | |
| 4.1 | Preparasi lapisan tipis SnOF..... | 27 |
| 4.2 | Preparasi lapisan tipis TiO ₂ | 28 |
| 4.3 | Pendekatan konseptual..... | 31 |
| 4.4 | Menentukan <i>steady state fotocurrent</i> (I _{st})..... | 35 |
| 4.5 | Optimasi jumlah pelapisan TiO ₂ | 37 |
| 4.6 | Optimasi intensitas lampu UV..... | 38 |
| 4.7 | Pengaruh bias potensial..... | 40 |
| 4.8 | Optimasi pH..... | 43 |
| 4.9 | Cara menentukan arus bersih (I _{net})..... | 46 |
| 4.10 | Uji aktivitas fotoelektrokatalisis pada larutan uji..... | 46 |
| 4.10.1 | glukosa..... | 47 |
| 4.10.2 | asam benzoat..... | 51 |
| 4.10.3 | metanol..... | 54 |
| 4.11 | Respon sensor COD terhadap seluruh senyawa uji, tinjauan hubungan konsentrasi ekivalen terhadap arus bersih (I _{net})..... | 56 |
| 4.12 | Linieritas COD terhadap arus bersih..... | 57 |
| 4.13 | Perbandingan pengukuran COD dengan metode fotoelektrokatalis dan metode standard terhadap sampel sintetis... | 59 |
| 5. KESIMPULAN DAN SARAN | | |
| 5.1 | Kesimpulan..... | 61 |
| 5.2 | Saran..... | 62 |
| DAFTAR PUSTAKA..... | | 63 |
| LAMPIRAN..... | | 66 |

DAFTAR GAMBAR

| | | |
|-------------|---|----|
| Gambar 2.1 | Celah energi energi dari beberapa fotokatalis yang umum digunakan | 7 |
| Gambar 2.2 | Bentuk kristal TiO ₂ | 8 |
| Gambar 2.3 | Skema dari proses transfer muatan pada <i>double layer</i> TiO ₂ /SnO | 11 |
| Gambar 2.4 | Fotocurrent pada sistem fotoelektrokatalis dengan tipe degradasi “non exhaustive” | 15 |
| Gambar 3.1 | Reaktor UV | 23 |
| Gambar 3.2 | Skema tabung gelas yang dinding dalamnya berlapis SnOF dan TiO ₂ | 23 |
| Gambar 3.3 | Probe COD | 24 |
| Gambar 4.1 | Uji aktivasi TiO ₂ | 30 |
| Gambar 4.2 | Respon LSV terhadap lapisan SnOF tanpa TiO ₂ dan dengan TiO ₂ | 31 |
| Gambar 4.3 | Diagram lapisan antar ruang semikonduktor dengan cairan | 32 |
| Gambar 4.4 | Diagram lapisan photoeksitasi dan rekombinasi pada permukaan katalis TiO ₂ | 33 |
| Gambar 4.5 | Proses fotoelektrokatalis yang terjadi pada TiO ₂ /SnOF | 34 |
| Gambar 4.6 | Hasil amperogram 0.1 mM glukosa dan 0.1 mM NaNO ₃ | 35 |
| Gambar 4.7 | Keadaan <i>steady state</i> | 36 |
| Gambar 4.8 | Penentuan range steady state photocurrent (I _{st}) | 36 |
| Gambar 4.9 | Amperogram glukosa 2 mM dengan berbagai variasi pelapisan | 37 |
| Gambar 4.10 | Ketergantungan respon fotocurrent terhadap jumlah pelapisan TiO ₂ | 37 |
| Gambar 4.11 | (A) Amperogram Intesitas cahaya (B) Hubungan intensitas cahaya terhadap photocurrent | 39 |

| | | |
|-------------|---|----|
| Gambar 4.12 | Nilai photocurrent antara blanko NaNO_3 dengan glukosa pada berbagai bias potensial | 41 |
| Gambar 4.13 | Hubungan bias potensial terhadap I_{net} | 42 |
| Gambar 4.14 | Voltammogram larutan 0.1 M NaNO_3 dan 0.2 mM glukosa | 43 |
| Gambar 4.15 | Distribusi spesi yang terjadi pada permukaan TiO_2 | 44 |
| Gambar 4.16 | Ketergantungan nilai pH terhadap photocurrent | 45 |
| Gambar 4.17 | Hasil photocurrent antara blanko NaNO_3 dengan $\text{NaNO}_3 +$ glukosa | 46 |
| Gambar 4.18 | Respon arus cahaya pada glukosa | 48 |
| Gambar 4.19 | Kecenderungan kenaikan steady state photocurrent (I_{st}) seiring dengan kenaikan konsentrasi | 50 |
| Gambar 4.20 | Kecenderungan kenaikan arus bersih (I_{net}) seiring dengan kenaikan konsentrasi | 50 |
| Gambar 4.21 | Respon arus cahaya asam benzoat | 51 |
| Gambar 4.22 | Kecenderungan kenaikan steady state photocurrent (I_{st}) seiring dengan kenaikan konsentrasi | 52 |
| Gambar 4.23 | (A) Kecenderungan arus bersih (I_{net}) seiring dengan kenaikan konsentrasi (B) Linieritas I_{net} terhadap konsentrasi | 52 |
| Gambar 4.24 | Amperogram arus cahaya pada metanol | 54 |
| Gambar 4.25 | Kecenderungan kenaikan steady state photocurrent (I_{st}) seiring dengan kenaikan konsentrasi | 55 |
| Gambar 4.26 | Linieritas I_{net} terhadap konsentrasi Asam Benzoat | 55 |
| Gambar 4.27 | Respon senyawa uji dibandingkan konsentrasi ekuivalen (C_{eq}) terhadap I_{net} | 57 |
| Gambar 4.28 | Hubungan I_{net} terhadap nilai COD | 58 |
| Gambar 4.29 | Linieritas probe COD | 58 |
| Gambar 4.30 | Hubungan antara metode dikromat dengan metode fotoelektrokatalisis terhadap sampel sintesis | 59 |
| Gambar 4.31 | Hubungan antara nilai COD teoritis terhadap fotoelektrokatalis | 59 |

DAFTAR TABEL

| | | |
|-----------|--|----|
| Tabel 4.1 | Nilai hambatan dari 10 tabung | 28 |
| Tabel 4.2 | Variasi pelapisan TiO ₂ | 29 |
| Tabel 4.3 | Tabel respon <i>steady state photocurrent</i> (I _{st}) glukosa | 49 |



DAFTAR LAMPIRAN

| | | |
|-------------|---|----|
| Lampiran 1 | Diagram alir penelitian | 66 |
| Lampiran 2 | Diagram alir pembuatan lapis tipis TiO ₂ | 67 |
| Lampiran 3 | Preparasi Probe COD | 68 |
| Lampiran 4 | Tabel hubungan bias potensial terhadap arus bersih | 69 |
| Lampiran 5 | Hasil pengukuran metode standard | 70 |
| Lampiran 6 | Pengukuran COD dengan metode fotoelektrokatalis | 72 |
| Lampiran 7 | Korelasi koefisien Pearson | 73 |
| Lampiran 8 | Perhitungan jumlah photon | 74 |
| Lampiran 9 | Perhitungan bias kesalahan | 75 |
| Lampiran 10 | Reaktor COD metode dikromat | 76 |
| Lampiran 11 | Analisis Variansi | 77 |

BAB 1

PENDAHULUAN

1.1 Latar Belakang Masalah

Air merupakan kebutuhan dasar bagi makhluk di muka bumi dan merupakan salah-satu komponen abiotik yang sangat penting bagi ekosistem. Kebutuhan air bersih merupakan suatu hal yang pokok bagi kelangsungan makhluk hidup. Seiring dengan meningkatnya aktivitas manusia terhadap penggunaan air, menyebabkan perubahan terhadap kualitas air. Oleh sebab itu, pengelolaan terhadap kualitas air sangat diperlukan untuk menjaga dan mengetahui kondisi air di lingkungan.

Jumlah zat organik dalam air menjadi salah satu ukuran dalam penentuan kualitas air. Penentuan jumlah zat organik dalam air umumnya dilakukan dengan mengukur kebutuhan oksigen yang diperlukan untuk mendegradasi zat organik dapat dilakukan baik secara biologi maupun kimia. Pada saat ini metode yang digunakan untuk mengukur kebutuhan oksigen di air adalah COD (*Chemical Oxygen Demand*) dan BOD (*Biological Oxygen Demand*). BOD adalah suatu karakteristik yang menunjukkan jumlah oksigen terlarut yang diperlukan oleh mikroorganisme untuk mengurai atau mendekomposisi bahan organik dalam kondisi aerob (Umaly dan Cuvin,1988;Metcalf & Eddy,1991). Sedangkan COD adalah jumlah oksigen yang diperlukan untuk mengurai seluruh bahan organik yang terkandung dalam air (Boyd,1990). Hal ini karena bahan organik yang ada sengaja diurai secara kimia dengan menggunakan oksidator kuat kalium dikromat pada kondisi asam dan panas dengan katalisator perak sulfat (Boyd, 1990; Metcalf & Eddy,1991), sehingga segala macam zat organik baik yang sulit terurai maupun mudah terurai dapat teroksidasi.

Pada dasarnya, metode COD berdasarkan senyawa oksidator yang digunakan terbagi atas 2 macam yakni dikromat dan permanganat. Akan tetapi, umumnya digunakan oksidator dikromat karena lebih akurat dan daya oksidasinya lebih kuat dibandingkan dengan oksidator permanganat. Metode

COD dengan menggunakan dikromat sebagai oksidator telah menjadi metode standar oleh APHA (*American Public Health Association*) dan EPA (*Environmental Protection Agency*). Akan tetapi, ada beberapa kendala dalam metode dikromat baik dari segi keselamatan kerja maupun efisiensi biaya yang diperlukan, karena dalam pengerjaannya masih ada kondisi eksperimen yang membahayakan seperti suhu tinggi dan penggunaan H_2SO_4 , menggunakan pereaksi dengan toksisitas tinggi Hg(II) dan Cr (VI) serta pereaksi yang mahal (Ag_2SO_4) dan sulit diotomatisasi (Zhao, Jiang, Zhang, Catterall, & John, 2004).

Ada dua alternatif untuk mengatasi keterbatasan pada metode konvensional yakni mengoptimalkan kinerja dari metode sebelumnya dan mencari metode lain yang lebih sederhana dan cepat. Adapun beberapa peneliti sedang mengembangkan metode lain dengan menggantikan peranan oksidator dalam reaksi kimia untuk mendegradasi zat organik dengan sistem fotoelektrokimia.

Karube dkk (2000), mengembangkan sensor COD dengan menggunakan sistem elektrokimia dengan menggunakan tembaga yang dilapisi tembaga oksida sebagai anoda dengan menggunakan beberapa senyawa organik yang mudah dioksidasi seperti karbohidrat dan asam amino. Akan tetapi, hasilnya kurang memadai jika dibandingkan dengan metode standar. Pada tahun berikutnya karube dkk (2001) mengembangkan metode COD yang berbasis pada oksidasi fotokatalitik. TiO_2 digunakan sebagai fotokatalis menggantikan oksidator konvensional Cr(IV) untuk mendegradasi senyawa organik. Konsentrasi oksigen permukaan elektroda yang menurun, akibat reaksi oksidasi fotokatalitik, diamati sebagai signal analitik melalui sensor oksigen. Signal dari sensor oksigen yang berupa arus akan proporsional dengan kadar oksigen terlarut. Perbedaan kadar oksigen pada saat sebelum dan saat sedang atau setelah reaksi fotokatalitik dijalankan akan diolah menjadi nilai COD. Namun, metode ini masih memiliki keterbatasan yakni total zat organik yang terdegradasi masih rendah akibat dari konsentrasi oksigen dalam air kecil.

Jiang dkk (2004) dengan metode yang berbeda dari sebelumnya, mengembangkan metode analisis COD yang berbasis fotoelektrokatalis yang disebut PECOD (*Photoelectrochemical Oxygen Demand*). Menggunakan Linier Sweep Voltammetry sebagai metode pengukuran dengan lapis tipis TiO_2 pada

conducting glass ITO (Indium Tin oxide) sebagai elektroda kerjanya. Jiang dkk (2004) menggunakan rumus Faraday yang menyatakan hubungan konsentrasi zat yang terdegradasi dengan muatan yang dihasilkan. Sehingga dengan mengetahui muatan yang dihasilkan maka konsentrasi zat yang terdegradasi dapat diketahui. Namun metode ini memiliki keterbatasan yakni memiliki daerah kelinieran yang rendah yaitu 0-100 mg/L O₂. Supriono dan Nurdin dkk (2008), mengembangkan metode yang mirip dengan metode Jiang yakni penentuan COD berbasis sistem fotoelektrokatalis menggunakan lapis tipis TiO₂ yang berukuran nano agar diperoleh film anode yang mempunyai luas permukaan yang besar dan sangat reaktif serta susunan sel fotoelektrokimia dan arah sumber foton yang berbeda dengan metode yang dikembangkan Jiang. Akan tetapi pada penelitian ini baru teruji pada beberapa zat seperti glukosa, KHP, dan metanol.

Selanjutnya M Basit F (2008), melanjutkan dengan menguji sistem tersebut pada beberapa surfaktan yang menunjukkan nilai muatan sebagai hasil integrasi arus cahaya dalam rentang waktu beberapa detik sebanding dengan kandungan zat organik surfaktan dalam air. Penggunaan ITO pada penelitian sebelumnya, sebagai substrat penghantar dirasa kurang efisien dikarenakan harganya yang cukup mahal, oleh karena itu Muris (2008) mengganti ITO dengan substrat penghantar SnO-doping F yang dilapiskan pada tabung gelas (*Inner Wall Conductive Glass tube*) kemudian melakukan pengujian terhadap beberapa golongan senyawa organik seperti karbohidrat dan protein dengan sistem yang sama. Pada penelitian ini, penentuan nilai COD dilakukan dengan pengukuran fotoelektrokatalis dalam keadaan optimalisasi yang dilakukan terhadap intensitas lampu UV, bias potensial, tingkat pelapisan TiO₂ dan pengaruh pH. Selain itu, metode yang digunakan dalam pendekatan penentuan nilai COD berbeda dengan sebelumnya yakni dengan menggunakan tipe degradasi “*non exhaustive*”. Dengan menggunakan tipe degradasi “*non exhaustive*”, arus cahaya bersih (I_{net}) pada keadaan tunak (*steady state*) yang berasal dari oksidasi senyawa organik dijadikan sebagai signal untuk menentukan nilai COD .

1.2 Perumusan Masalah

Pada penelitian sebelumnya telah berhasil dibuktikan penentuan nilai COD dengan metode fotoelektrokatalis dengan tipe degradasi “ *exhaustive* ” dengan beberapa senyawa organik seperti KHP, asam benzoat, metanol, karbohidrat, dan protein masih memiliki range linieritas yang rendah. Perlu diteliti apakah beberapa sifat fisik seperti intensitas cahaya, pH, bias potensial dan jumlah lapisan mempengaruhi aktivitas fotoelektrokatalis sehingga dapat meningkatkan linieritas daerah kerja COD. Selain itu, bagaimana karakteristik keluaran arus cahaya sensor COD terhadap beberapa senyawa organik dalam air dengan sistem menggunakan tipe degradasi “ *non exhaustive* ” .

1.3 Tujuan Penelitian

1. Melakukan Optimalisasi pada proses fotoelektrokatalitik dengan melakukan optimasi jumlah pelapisan TiO₂, bias potensial, pH dan intensitas lampu UV guna mendapatkan kondisi yang optimal.
2. Mempelajari karakteristik keluaran arus cahaya sensor COD terhadap berbagai senyawa organik dalam air dengan menggunakan sistem fotoelektrokatalis tipe degradasi “*non exhaustive*”.
3. Membandingkan pengukuran COD dengan metode fotokatalitik dan metode standar.

1.4 Ruang lingkup penelitian

Pada penelitian ini akan dipelajari karakteristik keluaran arus cahaya sensor COD terhadap beberapa senyawa organik dengan menggunakan sistem fotoelektrokatalis tipe degradasi “*non exhaustive*” dan mempelajari pengaruh optimasi jumlah pelapisan TiO₂, bias potensial, pH dan intensitas lampu UV terhadap aktivitas fotoelektrokatalis.

1.5 Hipotesis

Hipotesis yang diajukan pada penelitian ini adalah jumlah pelapisan TiO_2 , bias potensial, intensitas lampu UV, dan pH mempengaruhi arus cahaya yang dihasilkan pada proses fotoelektrokatalisis sehingga dapat meningkatkan linieritas probe COD.

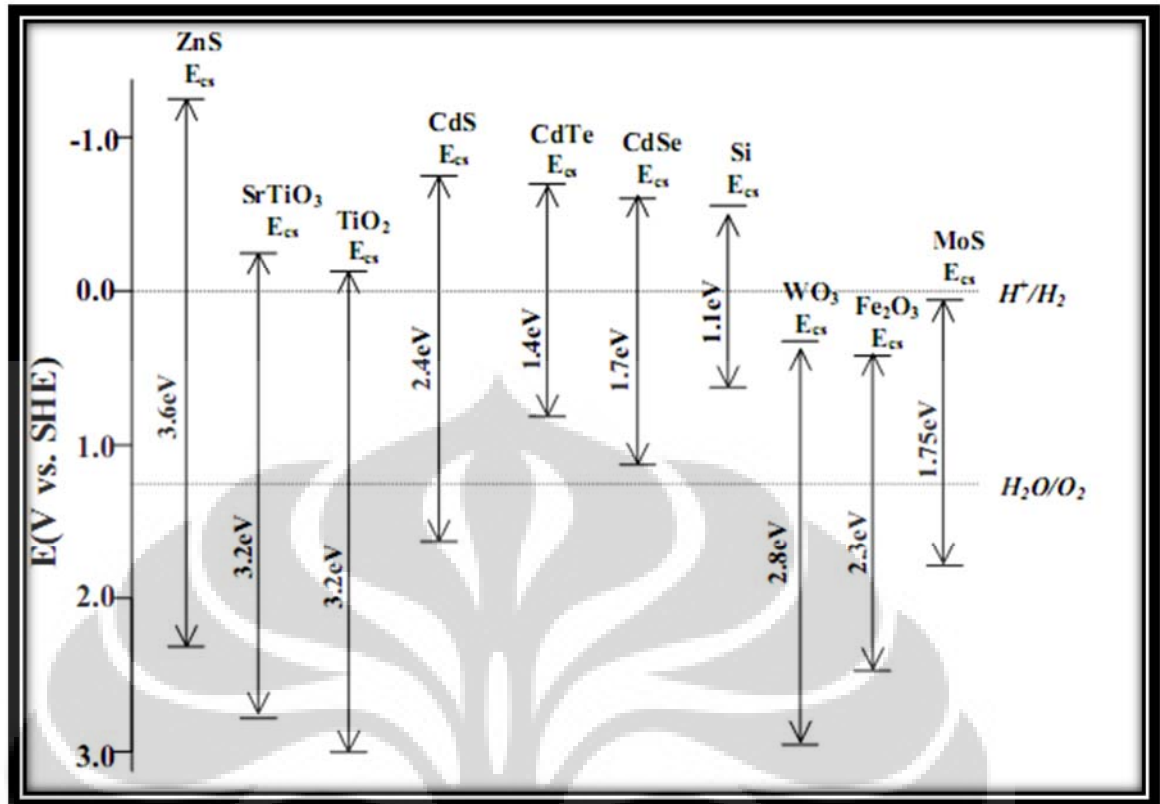


BAB 2 TINJAUAN PUSTAKA

2.1 Semikonduktor

Semikonduktor adalah bahan yang memiliki celah energi antara 0,5-5,0 eV (Zhao, Jiang, S. Zhang, Catterall, & John, 2004). Bahan dengan energi celah diatas kisaran energi tersebut termasuk jenis bahan isolator. Pada proses fotokatalitik, ketika semikonduktor mengadsorbsi cahaya yang berenergi sama atau lebih besar dari energi celah pitanya maka akan terjadi pemisahan muatan atau fotoeksitasi dalam semikonduktor (Zhao et al., 2004). Elektron (e) akan tereksitasi ke pita konduksi meninggalkan lubang positif (h^+) pada pita valensi. Umur lubang positif pada semikonduktor lebih panjang dari umur hole pada semikonduktor sehingga keberadaan lubang positif ini dapat dimanfaatkan (Hoffmann, Martin, Choi, & Bahnemann, 1995). Secara termodinamika, tingkat energi pada sisi pita konduksi merupakan ukuran dari kekuatan reduksi dari elektron, sedangkan energi pada sisi pita valensi menunjukkan kekuatan lubang positif untuk melakukan oksidasi. Makin negatif potensial sisi valensi makin besar daya oksidasi lubang positif.

Beberapa semikonduktor memiliki celah energi yang berbeda-beda, berikut Gambar 2.1 yang menunjukkan level celah energi semikonduktor pada keadaan pH 0.0 dengan medium pelarut air. Pada dasarnya semua semikonduktor dapat digunakan dalam proses fotokatalis akan tetapi beberapa semikonduktor memiliki karakteristik yang tidak menguntungkan bagi proses fotokatalitik dalam proses teknisnya. Misalnya, semikonduktor sulfida mudah mengalami korosi, ZnO tidak stabil secara kimia karena mudah larut dalam air dan membentuk $Zn(OH)_2$. Oleh karena itu, pemilihan semikonduktor sebagai fotokatalis tergantung pada aplikasi dengan beberapa pertimbangan hal yakni kekuatan oksidasi, dan stabil secara biologi maupun kimia. Diantara beberapa semikonduktor, TiO_2 merupakan semikonduktor yang umum digunakan pada proses fotokatalitik karena memiliki kestabilan yang baik secara biologi maupun kimia, murah, dan memiliki daya oksidasi yang tinggi ($E= 3.1 \text{ eV Vs SHE}$)

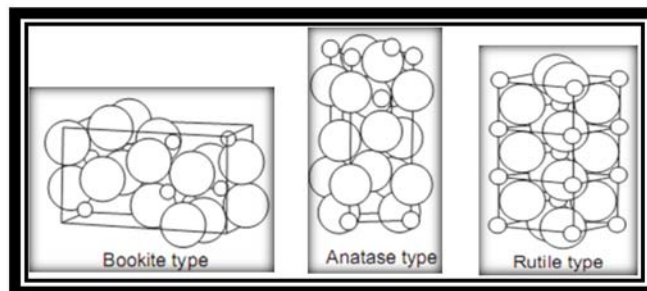


Sumber : [Jiang, 2004]

Gambar 2.1 Celah energi dari beberapa fotokatalis

2.2 Semi konduktor TiO₂

Semikonduktor TiO₂ di alam memiliki 3 tipe bentuk kristal yakni tipe rutil, anastase, dan brookite. Akan tetapi yang umum digunakan adalah tipe anastase dan rutil. Struktur anastase memiliki celah energi sebesar 3,2 eV yang setara dengan energi gelombang cahaya UV dengan panjang gelombang 388 nm sedangkan pada rutil memiliki celah energi sebesar 3,0 eV setara dengan energi cahaya dengan panjang gelombang 413 nm.



[sumber : www.cosmochem.co.kr/english/tio2/class.asp]

Gambar 2.2 Bentuk kristal TiO_2

Berdasarkan celah energi kedua kristal tersebut, rutil lebih cocok digunakan pada fotokatalis. Akan tetapi kenyataannya aktivitas fotokatalitik anastase lebih besar. Hal ini dikarenakan perbedaan struktur dari kristal yang terbentuk, anastase memiliki luas permukaan anastase lebih besar dibandingkan dengan rutil sehingga sisi aktif per unit anastase lebih besar dibandingkan dengan rutil.

Celah energi energi antara pita valensi dan pita konduksi menunjukkan energi yang dibutuhkan elektron untuk bergerak dari pita valensi menuju pita konduksi yang terjadi pada saat iluminasi. Berpindahannya elektron dari pita valensi ke pita konduksi menghasilkan pasangan hole dan elektron dimana pasangan ini menginisiasi terjadinya reaksi redoks. Pada pita konduksi akan terjadi reduksi sedangkan pada sisi hole akan terjadi oksidasi. Hole merupakan oksidator yang sangat kuat sehingga pada permukaan mampu mengoksidasi air (H_2O) sehingga membentuk spesi radikal hidroksi ($\text{OH}\cdot$) yang mampu mengoksidasi dan mendekomposisi senyawa organik. Pita konduksi pada anastase memiliki tingkat energi konduksi yang tinggi sehingga mampu mereduksi molekul oksigen (O_2) menjadi superoksida ($\text{O}_2\cdot^-$). Superoksida merupakan spesi reaktif yang mampu mendegradasi material organik.

2.3 Mekanisme reaksi fotokatalitik semikonduktor TiO_2

Fotokatalis merupakan kombinasi dari fotokimia dan katalis, karena pada reaksi fotokatalitik baik cahaya maupun katalis diperlukan untuk mempercepat reaksi kimia. Fotokatalis selalu diawali dengan iluminasi cahaya kemudian terjadi penyerapan foton, dimana jika energi yang diberikan setara maupun lebih besar

dari celah energi yang dimiliki TiO₂ maka akan terjadi eksitasi elektron dari pita valensi menuju pita konduksi yang menghasilkan pasangan hole dan elektron. Pasangan hole dan elektron memiliki peranan penting dalam proses fotokatalitik dimana lubang yang ditinggal elektron pada pita valensi berperan terhadap mekanisme oksidasi sedangkan elektron pada pita konduksi berperan terhadap mekanisme reduksi. Hofman dkk (2005), mencoba menginterpretasikan mekanisme secara keseluruhan yang terjadi pada proses fotokatalisis TiO₂ adalah sebagai berikut:

| Mekanisme | Keterangan |
|--|---|
| 1. Pembentukan elektron konduksi dan hole valensi sebagai pembawa muatan oleh foton $\text{TiO}_2 + h\nu \rightarrow h^+_{vb} + e^-_{cb}$ | cepat (femto sekon) |
| 2. Penangkapan pembawa muatan $h^+_{cb} + >\text{Ti}^{\text{IV}}\text{OH} \rightarrow (>\text{Ti}^{\text{IV}}\text{OH}\cdot)$ | cepat (10 nano sekon) |
| 3. Rekombinasi pembawa muatan $e^-_{cb} + >\text{Ti}^{\text{IV}}\text{OH} \leftrightarrow (>\text{Ti}^{\text{III}}\text{OH})$ $e^-_{cb} + >\text{Ti}^{\text{IV}} \rightarrow \text{Ti}^{\text{III}}$ | kesetimbangan (100 piko sekon) irreversible (10 nano sekon) |
| 4. Transfer muatan antarmuka $e^-_{cb} + (>\text{Ti}^{\text{IV}}\text{OH}\cdot) \rightarrow (>\text{TiO}^{\text{IV}}\text{OH})$ $h^+_{vb} + (>\text{TiO}^{\text{III}}\text{OH}) \rightarrow \text{Ti}^{\text{IV}}\text{OH}$ $(>\text{Ti}^{\text{IV}}\text{OH}\cdot)^+ + \text{Red} \rightarrow \text{Ti}^{\text{IV}}\text{OH} + \text{Red}^+$ $(>\text{Ti}^{\text{III}}\text{OH}) + \text{Oks} \rightarrow \text{Ti}^{\text{IV}}\text{OH} + \text{Oks}\cdot$ | lambat (100 nano sekon) cepat (10 nano sekon) lambat (100 nano sekon) sangat lambat (mili sekon) |

Keterangan :

$>\text{TiOH}$: permukaan TiO₂ dalam keadaan terhidrat

e^-_{cb} : elektron pada pita konduksi

h^+_{vb} : hole pada pita valensi

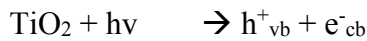
$(>\text{Ti}^{\text{IV}}\text{OH}\cdot)$: hole yang terjebak di permukaan

($>Ti^{III}OH$) : elektron pita konduksi yang terjebak di permukaan

Red : reduktor, donor elektron

Oks : Oksidator, akseptor elektron

reaksi juga dapat terjadi langsung oleh hole maupun tidak langsung oleh radikal hidroksil yang terjadi melalui reaksi dengan air atau ion hidroksil



Radikal hidroksil juga terbentuk melalui reaksi reduksi oksigen oleh elektron pada pita konduksi



Hole merupakan oksidator yang sangat kuat sehingga mampu mengoksidasi senyawa-senyawa organik secara langsung. Radikal hidroksil merupakan spesi yang sangat reaktif dan oksidator kuat yang dapat mengoksidasi senyawa-senyawa organik menjadi senyawa-senyawa yang lebih sederhana seperti CO_2 , NH_3 , H_2O dan ion-ion halida bagi senyawa dengan kandungan atom-atom halida.

2.4 Mekanisme degradasi fotokatalitik senyawa organik dalam air

Senyawa organik dalam air dapat terdegradasi baik melalui mekanisme langsung oleh *hole* maupun tidak langsung oleh radikal hidroksil. Reaksi ini terjadi secara berantai dan zat organik terdegradasi menjadi CO_2 dan H_2O . Mekanisme ditunjukkan sebagai berikut (Terzian, R & Serpon, 1998).

Reaksi Inisiasi



Reaksi Propagasi



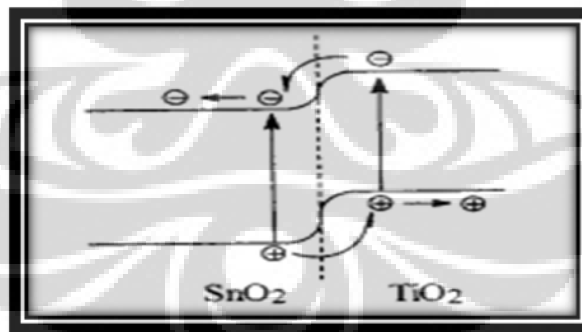


Pembentukan CO_2



2.5 Preparasi *Inner Wall Conductive Glass Tube (IWCGT)*

Inner Wall Conductive Glass Tube (IWCGT) merupakan tabung gelas penghantar yang dipreparasi melalui pelapisan SnO didoping F (SnO-F) pada tabung gelas. Oksida timah (SnO) merupakan oksida penting yang digunakan sebagai material dielektrik yang efisien, material katalis, material penghantar yang transparan. Film SnO yang didoping telah banyak digunakan sebagai penghantar transparan berbentuk kristal cair, thin-film sel surya, dan peralatan ortoelektrik lainnya (J. Proscia, R.G. Gordon, 1992). Flourin dipilih sebagai dopan karena memiliki transparansi dan daya penghantar yang tinggi (Cao et al., 2000). SnO-F berperan sebagai substrat penghantar dari elektron yang dihasilkan pada proses redoks yang terjadi pada lapisan TiO_2 sehingga mengurangi hambatan internal pada sistem elektrokimia.



[sumber : Cao et al, 2000]

Gambar 2.3 Skema dari proses transfer muatan pada *double layer* $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$

Berdasarkan skema diatas, menunjukkan photoregenarasi elektron pada sistem $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$ terakumulasi pada SnO_2 dan hole terakumulasi pada TiO_2 karena pembentukan *heterojunction* pada interface TiO_2/SnO (Nurdin, 2008).

2.6 Preparasi fotokatalitis TiO₂

Aktivitas fotokatalitik film TiO₂ elektroda tergantung pada beberapa parameter yakni struktur kristal, kristalinitas, ukuran partikel, dan luas permukaan (Hoffmann et al,1995). Semua parameter tersebut tergantung pada preparasi dari elektroda yang akan digunakan. Oleh karena itu, teknik preparasi memiliki peranan penting dalam menentukan jenis kristal, ukuran dan keseragaman dari lapis tipis TiO₂. Ada beberapa metode yang dapat digunakan untuk membuat koloid TiO₂ antara lain(Hoffmann et al,1995) :

1. Kondensasi gas inert
2. Sintesis nyala dengan oksidasi TiCl₄
3. Sintesis oksidasi hidrotermal dari logam Ti
4. Metode sol-gel

Metode sol-gel merupakan metode yang umum digunakan dalam pembuatan nanopartikel TiO₂ karena peralatan yang digunakan sederhana, biaya murah dan mudah untuk merubah sifat fisik dari TiO₂ yang diimmobilisasi. Metode ini merupakan salah satu “*wet method*” karena pada prosesnya melibatkan larutan sebagai mediana. Pada metode sol-gel, sesuai dengan namanya larutan mengalami perubahan fase menjadi sol (koloid yang mempunyai padatan tersuspensi dalam larutannya) dan kemudian menjadi gel (koloid tetapi mempunyai fraksi solid yang lebih besar daripada sol).

Immobilisasi lapis tipis TiO₂ dapat dilakukan pada berbagai macam substrat, yakni dengan substrat konduktif dan non konduktif. Dalam hal ini untuk kepentingan elektrokimia, substrat konduktif diperlukan sebagai penghantar elektron-hole dari lapisan TiO₂. Akan tetapi substrat konduktif yang digunakan memiliki latar belakang (*background*) arus yang kecil sehingga tidak mengganggu arus yang dihasilkan dari fotoreaksi yang terjadi. IWCGT merupakan salah satu substrat konduktif yang mudah dibuat secara sederhana dan memiliki karakteristik yang hampir sama dengan substrat konduktif yang dijual dipasaran.

Ada beberapa cara untuk melapiskan TiO₂ pada substrat, salah satunya adalah metode *dip coating*. Pada metode ini dilakukan pencelupan substrat ke

dalam koloid TiO_2 kemudian diambil dengan selang waktu beberapa menit. Ketebalan ditentukan oleh keseimbangan kekuatan pada titik stagnasi pada permukaan koloid. Ketebalan dipengaruhi oleh viskositas fluida, kerapatan dan tegangan permukaan.

2.7 Fotoelektrokatalis

Fotoelektrokatalis merupakan proses reaksi yang melibatkan bantuan cahaya (foton) dan tegangan listrik. Mekanisme yang terjadi tidak jauh berbeda dengan fotokatalis akan tetapi ada penambahan variabel medan elektrik, sehingga pada fotoelektrokatalis dapat teramati hubungan antara fotokatalis dengan arus yang dihasilkan.

Fotokatalis terjadi ketika foton diadsorpsi dimana energinya sama atau lebih besar dari celah energi yang dimiliki TiO_2 maka akan terbentuk pasangan hole dan elektron. Hole yang merupakan oksidator kuat dapat mengoksidasi baik secara langsung maupun secara tidak langsung senyawa organik. Kecepatan fotokatalis tergantung dari efisiensi pemindahan pembawa muatan (hole dan elektron) (Hoffmann et al,1995). Oleh karena itu, dengan adanya tegangan bias potensial positif yang diberikan maka elektron-elektron yang dihasilkan dari oksidasi material organik pada proses fotokatalis dapat dialirkan ke *counter electrode* melalui rangkaian eksternal terlihat pada Gambar 4.5 Arus yang dihasilkan pada proses ini disebut arus cahaya (*photocurrent*). Arus yang dihasilkan merupakan gambaran kuantitas dari material organik yang dioksidasi.

2.8 Fotoelektrokatalisis pada senyawa organik

Senyawa organik berdasarkan adsorpsi dan proses fotoelektrokatalis yang terjadi pada lapisan TiO_2 terbagi dua kelompok (Hoffmann et al,1995)

yakni :

1. Adsorbat lemah yakni zat organik yang tertahan lemah pada lapisan TiO_2 . Dalam sel fotoelektrokimia, adsorbat lemah akan memberikan

perubahan arus cahaya naik secara linier dengan perubahan potensial sebelum mendatar pada nilai arus cahaya jenuhnya. Contoh dari adsorbat lemah adalah glukosa, metanol.

2. Adsorbat kuat yakni zat organik yang memiliki interaksi yang kuat dengan lapisan TiO_2 dan cenderung membentuk kompleks permukaan sehingga degradasi fotokatalis berlangsung secara tidak optimal akibat akumulasi penumpukan pada lapisan TiO_2 . Contoh adsorbat kuat adalah KHP, asam benzoat, asam salisilat dan asam malonat.

2.9 Penentuan COD dengan Metode Standar

COD adalah ukuran jumlah oksigen yang dibutuhkan (mg/l) untuk mendegradasi material organik yang terdapat di air. COD merupakan salah satu parameter kualitas air dalam suatu perairan. Jika nilai COD tinggi melebihi standar perairan yang ada maka kualitas air tersebut buruk sehingga nilai COD berbanding lurus dengan menurunnya kualitas air. Umumnya pengukuran COD yang lebih disukai adalah metode dikromat dimana menggunakan oksidator kuat untuk mendegradasi material organik. Oksidator yang sering digunakan adalah kalium dikromat dan pada kondisi asam dan panas dengan katalisator perak sulfat sehingga segala macam organik dapat dioksidasi baik yang sulit terurai maupun yang mudah terurai. Jadi oksigen yang dibutuhkan setara dengan jumlah zat yang dioksidasi sebagai nilai COD.

2.10 Metode fotoelektrokatalis untuk menentukan nilai COD

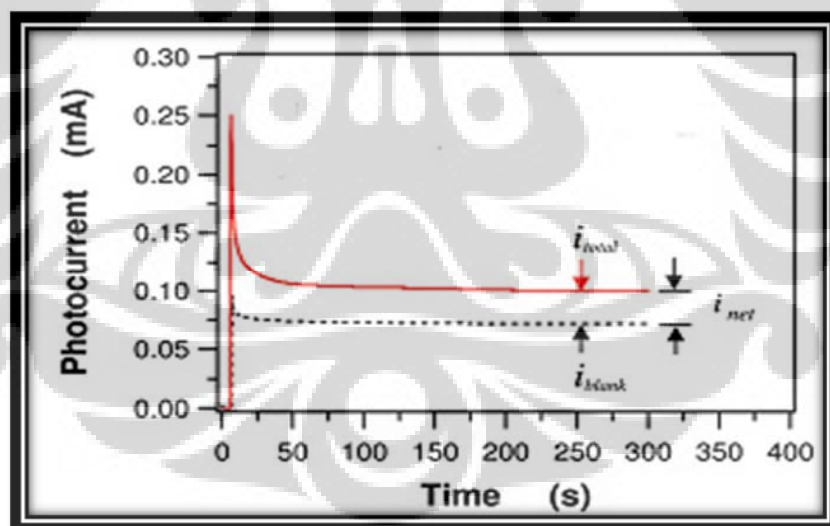
Pengukuran COD dengan menggunakan metode fotoelektrokatalis didasari pada reaksi fotokatalis yang terjadi pada permukaan TiO_2 pengganti zat oksidator untuk mendegradasi senyawa organik. Degradasi dilakukan pada reaktor dengan menggunakan sistem elektrokimia sehingga diharapkan dapat memperkecil waktu degradasi dan memaksimalkan efisiensi degradasi (Gerishcher, H.1993).

Pada metode fotoelektrokatalis, *output* yang dihasilkan adalah arus cahaya (*photocurrent*) yang merupakan hasil dari fotokatalis yang terjadi pada permukaan TiO₂ yang diamati dengan menggunakan voltametri maupun amperometri. Arus cahaya merupakan suatu implikasi dari banyaknya elektron yang mengalir setiap detiknya yang berhubungan langsung dengan konsentrasi zat yang didegradasi dalam larutan.

Pada larutan blanko akan dihasilkan arus cahaya (i_{blanko}) yang kecil yang merupakan hasil dari oksidasi air. Dalam larutan yang telah terkandung senyawa organik maka arus cahaya (i_{tot}) yang dihasilkan merupakan hasil oksidasi total dari senyawa organik dan air dimana arus cahaya akan turun seiring dengan berkurangnya senyawa organik dalam larutan. Pada saat terjadi kesetimbangan antara transfer massa dari larutan bulk ke permukaan dengan reaksi oksidasi pada permukaan akan dihasilkan arus keadaan *steady state*.

Arus cahaya yang berasal dari degradasi senyawa organik (i_{net}) merupakan selisih arus cahaya total (i_{tot}) dengan arus cahaya dari larutan blanko (i_{blanko})

$$i_{net} = i_{tot} - i_{blanko}$$



sumber : (S. Zhang, L. Li, & Zhao, 2009)

Gambar 2.4 *Photocurrent* pada sistem fotoelektrokatalis dengan tipe degradasi “*non exhaustive*”

Prinsip analisis yang dilakukan berdasarkan model oksidasi fotokatalitik “*non exhaustive*” dikembangkan menurut postulat berikut (S. Zhang et al., 2009):

1. Sebagian konsentrasi larutan bulk tetap konstan sebelum dan sesudah deteksi
2. Seluruh senyawa organik pada permukaan elektroda dioksidasi secara stoikiometri
3. Keseluruhan laju oksidasi fotokatalitik dikontrol oleh transfer massa senyawa organik ke permukaan elektroda dan dapat mencapai keadaan *steady-state* dalam jangka waktu tertentu (proses *mass transfer* pada keadaan *steady state* terbatas).
4. Bias potensial yang digunakan cukup untuk menarik semua *photoelectron* yang dihasilkan pada proses oksidasi fotokatalitik organik ke sirkuit eksternal (dengan efisiensi penarikan *photoelektron* 100 %).

Laju transfer massa *steady state* (dN/dt) terhadap elektroda dapat dinyatakan secara semiempiris (S. Zhang et al., 2009) sebagai berikut :

$$dN/dt = D/\delta [C_b - C_s(x=0)] \quad (1)$$

Dimana

C_b : konsentrasi molar analit di larutan bulk

C_s : konsentrasi molar analit di permukaan elektroda.

D : koefisien difusi senyawa organik

δ : difusi efektif ketebalan lapisan

Berdasarkan postulat 1 dan 3 bahwa konsentrasi analit pada larutan bulk konstan sehingga diasumsikan konsentrasi molar analit pada larutan bulk jauh lebih besar dibandingkan dengan konsentrasi analit pada permukaan elektroda sehingga persamaan menjadi :

$$\text{kecepatan} = \frac{D}{\delta} C_b \quad (2)$$

Berdasarkan postulat 2 dan 4, jumlah elektron yang ditransfer (n) selama fotoelektrokimia adalah konstan, sehingga untuk analit dan *net steady state photocurrent* (i_{net}) dapat dinyatakan untuk mewakili kecepatan reaksi adalah

$$i_{\text{net}} = \frac{nFAD}{\delta} C_b \quad (3)$$

A : luas geometri elektroda

F : Tatapan Faraday = 96500 C/mol e⁻

n : Jumlah elektron yang ditransfer untuk mineralisasi sempurna senyawa organik
 Persamaan (3) merupakan hubungan kuantitatif dari konsentrasi analit dengan *steady state photocurrent* (i_{net}). Konsentrasi analit dapat dikonversi menjadi nilai COD menggunakan $[\text{COD}] = 8000nC_b$ sehingga persamaan (3) dapat dinyatakan sebagai

$$i_{\text{net}} = \frac{FAD}{\delta} \times \frac{1}{8000} [\text{COD}] \quad (4)$$

dengan kata lain nilai COD sebanding dengan *net steady state fotocurrent* (i_{net})

$$i_{\text{net}} \sim [\text{COD}] \quad (5)$$

2.11 Senyawa Uji

2.11.1 Glukosa

Glukosa (C₆H₁₂O₆) memiliki berat molekul 180,18 gr/mol. Glukosa merupakan gula sederhana (monosakarida) yang tidak dapat dihidrolisis menjadi senyawa yang lebih sederhana. Senyawa ini mengandung gugus aldehid yang terdiri dari enam atom karbon dimana lima karbon dan satu oksigennya membentuk cincin yang umum disebut “cincin piranosa” akan tetapi bentuk paling stabil untuk aldosa berkarbon enam. Pada cincin piranosa, tiap karbon terikat pada gugus samping hidroksil dan hidrogen kecuali pada atom kelimanya, yang terikat pada atom karbon keenam diluar cincin, membentuk suatu gugus CH₂OH. Secara umum glukosa mempunyai konfigurasi yang stabil di alam yakni D-Glukosa yang disebut Dekstrosa. Secara umum monosakarida glukosa terdapat sebagai hemiasetal siklik dan memiliki diastereomer yakni bentuk α dan β yang hanya berbeda pada atom C-1 serta memiliki perbedaan fisik yang berbeda.

Senyawa Glukosa telah banyak digunakan sebagai senyawa uji dalam studi fotoelektrokimia, hal ini dikarenakan struktur glukosa yang relatif sederhana dan merupakan penangkap hole yang baik (*hole scavenger*) (Jiang,D 2004).

Selain itu, senyawa ini digunakan sebagai salah satu senyawa model untuk menguji respon alat terhadap senyawa-senyawa adsorbat lemah.

2.11.2 Metanol

Metanol (CH_3OH) merupakan senyawa alkohol paling sederhana yang mudah menguap. Secara fisik alkohol merupakan cairan yang mudah terbakar dan mempunyai bau yang khas serta beracun. Metanol dahulu dibuat dari kayu melalui penyulingan tetapi sekarang metanol dibuat dari karbon monoksida dan hidrogen. Umumnya metanol digunakan sebagai bahan baku pembuatan formaldehid, pelarut dan anti beku. Secara alami metanol dihasilkan oleh metabolisme anaerobik bakteri. Metanol yang dihasilkan berupa uap yang kemudian akan teroksidasi oleh matahari terurai menjadi CO_2 dan H_2O .

Metanol merupakan senyawa yang paling sederhana dibanding senyawa model yang lain. Metanol juga merupakan salah satu senyawa penangkap hole yang baik (*hole scavenger*) dan merupakan senyawa adsorbat lemah dan netral. Adsorbat lemah memiliki interaksi yang lemah terhadap permukaan TiO_2 sehingga degradasi fotokatalitik terjadi melalui mekanisme transfer elektron *outer sphere* (Jiang D,2004).

2.11.3 Asam Benzoat

Asam benzoat ($\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$) merupakan kristal padat yang berwarna putih yang larut dalam air. Asam benzoat merupakan asam karboksilat aromatik yang paling sederhana dan merupakan prekursor penting dalam sintesis bahan-bahan kimia lainnya. Asam benzoat adalah salah satu bahan pengawet yang sering digunakan untuk makanan. Asam benzoat disebut juga senyawa antimikroba karena dapat mencegah pertumbuhan khamir dan bakteri terutama untuk makanan yang telah dibuka dari kemasannya.

Umumnya senyawa-senyawa yang memiliki cincin benzena merupakan senyawa adsorbat kuat termasuk asam benzoat. Asam benzoat sebagai adsorbat

kuat memiliki interaksi yang kuat terhadap permukaan TiO_2 melalui adsorpsi. adsorbat kuat memiliki interaksi yang kuat dengan permukaan TiO_2 membentuk kompleks permukaan sehingga degradasi fotokatalitik melalui mekanisme transfer elektron *inner sphere* (Jiang,D,2004).



BAB 3

METODE PENELITIAN

3.1 Lokasi Penelitian

Penelitian seluruhnya dilakukan di Departemen Kimia Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Depok, Jawa Barat bertempat di Laboratorium Penelitian.

3.2 Alat

Peralatan yang digunakan adalah tabung reaksi, labu ukur, gelas ukur, beaker glass, dan erlenmeyer, pipet ukur, pipet tetes, batang pengaduk, corong gelas, botol semprot, propipet (*bulb*), kabel listrik, kawat platina, plat tembaga.

Peralatan analitis yang digunakan adalah sumber UV *blacklight* dengan daya 4 watt, probe COD, potensiostat, computer sebagai display, neraca analitik, reaktor COD, furnace dan digital multimeter.

3.3 Bahan

Pereaksi yang akan digunakan :

- Titanium isopropoksida (TTIP)
- Timah klorida, SnCl_2
- Asam klorida, HCl pekat
- Asam flourida, HF
- Asam nitrat, HNO_3
- Natrium nitrat, NaNO_3 1 M
- Kalium kromat $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 1N
- Asam sulfat H_2SO_4 20 %
- Merkuri sulfat, HgSO_4
- Metanol
- Kalium Klorida, KCl 3.5 M
- Agar-agar
- Lem kaca silane
- FAS (Ferro Ammonium sulfat) 0.1M
- Aquades
- Asam Benzoat
- Glukosa
- Indikator Ferroin
- Perak sulfat (AgSO_4)

3.4 Prosedur Kerja

3.4.1 Preparasi Inner Wall *Conductive Glass Tube* (IWC GT)

Dilarutkan 16,92 gram SnCl_2 ke dalam 5 ml HCl pekat lalu ditambahkan 0,4 ml HF ke dalam larutan tersebut kemudian diencerkan dengan metanol hingga 20 ml. Larutan terbentuk diteteskan ke dasar gelas tabung reaksi sebanyak 0,1 ml. Lalu gelas tabung reaksi dikalsinasi dengan temperatur 400°C selama 1 jam. Setelah dingin gelas tabung reaksi dipotong setinggi 3 cm dari mulut tabung dan siap digunakan sebagai gelas penghantar untuk dilapisi katalis TiO_2 .

3.4.2 Sintesis TiO_2 dengan metode sol-gel

Sol TiO_2 disiapkan dengan mencampurkan 150 ml aquadest dengan 15 ml TTIP dan 1 ml asam nitrat. Campuran dipanaskan dan direfluks pada suhu 90°C selama 3 hari. Kemudian dilakukan penyaringan terhadap gumpalan yang tidak terpeptisasi.

3.4.3 Immobilisasi TiO_2

Gelas penghantar yang telah dipreparasi sebelumnya ditimbang kemudian dilakukan immobilisasi partikel TiO_2 dengan menggunakan sol TiO_2 . Pelapisan dilakukan melalui metode pencelupan (*dip coating*) selama 10 menit kemudian dikeringkan. Gelas penghantar yang telah kering kemudian dikalsinasi didalam tanur pada temperatur 450°C selama 2 jam. Setelah dingin ditimbang kembali untuk mengetahui seberapa TiO_2 yang melekat pada lapisan gelas. Selama variasi pelapisan gelas tabung dioven selama 30 menit kemudian pada lapisan terakhir dikalsinasi.

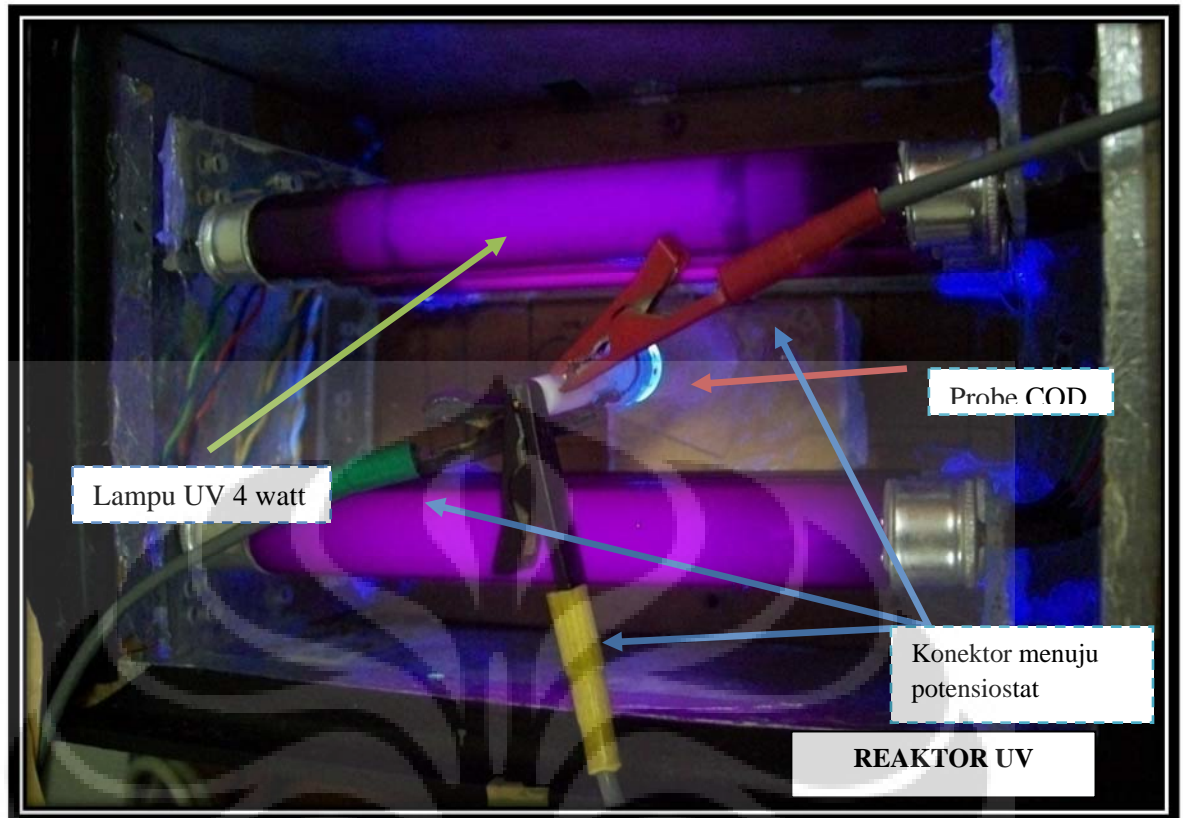
3.4.4 Penentuan Optimasi Reaktor Fotokatalisis

Kondisi optimum reaktor fotokatalisis, dilakukan sebagai berikut :

1. Jumlah pelapisan TiO_2 , dilakukan dengan memvariasikan jumlah pelapisan sol TiO_2 pada bagian dalam tabung gelas penghantar untuk memperoleh tingkat pengisian/ketebalan lapisan optimum. Pelapisan akan dilakukan sebanyak 2,4,6,8,10,12, dan 15 kali.
2. Intensitas lampu UV , dilakukan dengan memvariasikan jumlah lampu UV yang dihidupkan.
3. Bias potensial, dilakukan dengan memvariasikan bias potensial sebesar 0, 100, 200, 300, 400, 500 dengan menggunakan *Multi Pulse Amperometri* (MPA).
4. Penentuan nilai pH, dilakukan mulai dari variasi pH 2 hingga pH 10 dengan menambahkan NaOH 0,1 M atau HNO_3 0,1 M.

3.4.5 Preparasi Reaktor Ultra Violet (UV)

Reaktor berupa kotak yang terbuat dari kayu yang dilapisi aluminium foil terdiri dari 7 lampu UV *blacklight* masing-masing 4 watt yang dipasang kiri dan kanan COD probe. Bagian atas reaktor ditutup dengan kayu yang dilapisi dengan aluminium foil.



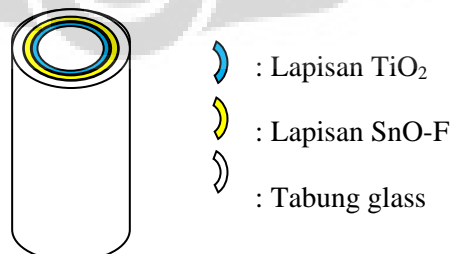
Gambar 3.1 Reaktor UV

3.4.6 Pembuatan Probe *Chemical Oxygen Demand*

Probe COD dibuat dengan menggunakan potongan gelas tabung reaksi yang tersusun atas tiga buah elektroda, yaitu:

1. Elektroda kerja TiO_2

Elektroda kerja terbuat dari gelas penghantar yang telah dilapisi TiO_2 pada permukaannya. Ujung atas elektroda yang tidak dilapisi TiO_2 dilingkari dengan pelat tembaga.



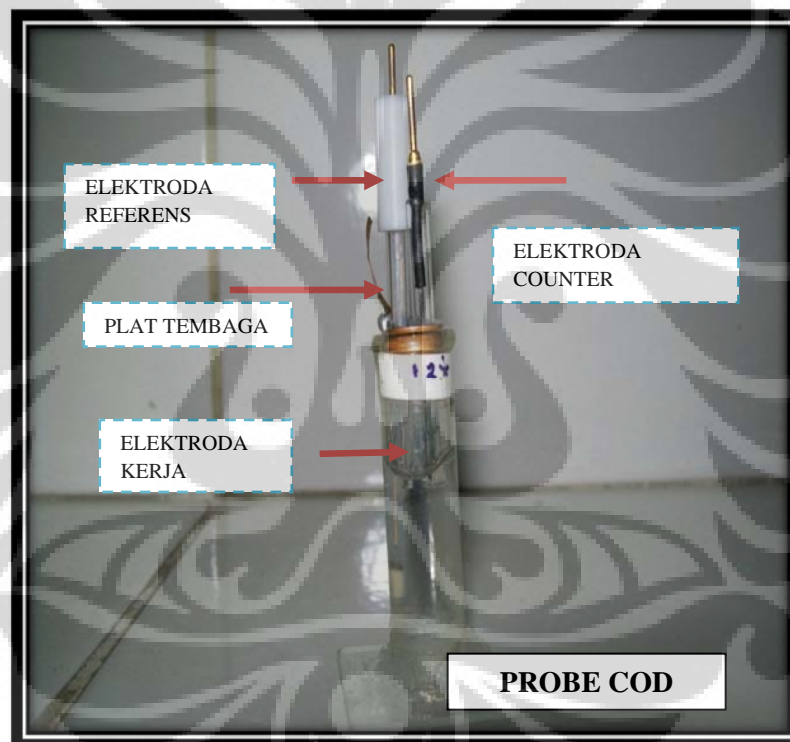
Gambar 3.2 Skema tabung gelas yang dinding dalamnya berlapis SnO-F dan TiO_2

2. Elektroda counter Pt

Elektroda *counter* terbuat dari platina yang berbentuk jarum dengan panjang 2 cm. Ujung atas kawat platina dimasukkan ke dalam tabung gelas dengan tidak menyentuh elektroda kerja.

3. Elektroda referens Ag/AgCl

Jembatan garam untuk elektroda referens dibuat dengan mencampur 1 gram bubuk agar-agar dengan 7 gram KCl dan diencerkan dengan aquades sampai volume 20 ml kemudian dipanaskan hingga mendidih. Membran ini lalu dimasukkan ke dalam pipa kaca berdiameter 3 mm setinggi 0,5 cm. setelah kering dan melekat, pipa diisi elektrolit KCl 3,5 M dan dipasang pada tabung gelas dengan lem kaca. Kawat Ag/AgCl sudah tersedia pada potensiostat.



Gambar 3.3. Probe COD

3.4.7 Pembuatan Larutan Uji

Larutan uji NaNO_3 1 M dibuat dengan menimbang 21,24 gram NaNO_3 dalam labu ukur 250 ml. Kemudian dibuat larutan uji NaNO_3 0,1 M dengan mengencerkan larutan induk NaNO_3 1 M. Larutan ini digunakan untuk menyiapkan seluruh larutan uji.

Larutan Glukosa 10 mM dibuat dengan mengencerkan 0,49 gram glukosa ke dalam labu 250 ml. larutan ini kemudian dipipet masing-masing 0,5, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10 ml ke dalam labu 50 ml sehingga didapatkan larutan Uji 0.1 mM, 0.2 mM, 0.4 mM, 0.6 mM, 0.8 mM, 1 mM, 1.2 mM, 1.4 mM, 1.6 mM, 1.8 mM, dan 2 mM.

Larutan Asam Benzoat 10 mM dibuat dengan mengencerkan 0,51 gram asam benzoat ke dalam labu 250 ml. larutan ini kemudian dipipet masing-masing 0,5, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10 ml ke dalam labu 50 ml sehingga didapatkan larutan Uji 0.1 mM, 0.2 mM, 0.4 mM, 0.6 mM, 0.8 mM, 1 mM, 1.2 mM, 1.4 mM, 1.6 mM, 1.8 mM, dan 2 mM.

Larutan Metanol 10 mM dibuat dengan mengencerkan 1 ml metanol absolut ke dalam labu 250 ml. larutan ini kemudian dipipet masing-masing 0,5, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10 ml ke dalam labu 50 ml sehingga didapatkan larutan Uji 0.1 mM, 0.2 mM, 0.4 mM, 0.6 mM, 0.8 mM, 1 mM, 1.2 mM, 1.4 mM, 1.6 mM, 1.8 mM, dan 2 mM.

3.4.8 Pengukuran dengan Voltammetri

Proses iluminasi dilakukan dengan sumber cahaya lampu UV dengan kondisi pengukuran yang dilakukan pada hasil kondisi optimal dengan temperatur ruang. Elektroda kerja adalah tabung gelas IWCGT yang telah dilapisi TiO_2 dan posisinya diatur sedemikian rupa hingga menghadap arah datangnya cahaya UV. Elektroda counter adalah platina dan elektroda referen adalah Ag/AgCl dalam KCl 3,5 M. Elektrolit yang digunakan berupa NaNO_3 0,1 M.

3.4.9 Pengukuran respon photocurrent terhadap larutan uji

Respon diperoleh dengan pengukuran *Linier Sweeping Voltammetry* dari potensial -0,5 – 0,5 V dengan *scan rate* 10 mV/s. Pengukuran arus pada setiap zat yang diuji dilakukan dengan *Multi Pulse Amperometri* dalam keadaan lampu menyala dan padam. Respon linier diuji dengan seluruh jenis senyawa dengan variasi konsentrasi.

3.4.10 Penentuan *Chemical Oxygen Demand* (COD) metode standar

Penentuan COD dilakukan dengan menggunakan metode refluks tertutup dengan menggunakan reaktor COD yang disederhanakan (lampiran 10), dan metode titrimetri. Dilakukan pencucian erlenmeyer dengan H₂SO₄ 20 % sebelum digunakan, setelah itu erlenmeyer yang telah dicuci ditambahkan 2,5 ml sampel, 1,5 ml larutan digest dan 3,5 ml larutan perak sulfat, kemudian ditutup dan dikocok dengan hati-hati. Sampel yang telah siap tersebut kemudian dimasukkan ke dalam reaktor COD dan dipanaskan selama 2 jam pada suhu 150 C untuk di destruksi. Sampel yang telah didestruksi kemudian didinginkan di udara terbuka sampai temperatur 35 C. Setelah dingin, larutan tersebut dimasukkan ke dalam erlenmeyer kemudian ditambahkan 1-2 tetes indikator ferroin. Larutan tersebut didinginkan dalam lemari es selama 5-10 menit dan kemudian dititrasi dengan FAS 0,02 N hingga titik akhir ditandai dengan perubahan dari warna hijau biru menjadi coklat merah. Perlakuan yang sama juga dilakukan pada blanko.

Nilai COD dihitung dari :

$$\text{COD (O}_2 \text{ mg/L)} = (V_b - V_c) \times N \times 8000 / V \text{ sampel}$$

Keterangan :

V_b : Volume titrasi blanko (ml)

V_c : Volume titrasi sampel (ml)

N : Normalitas FAS

BAB 4

HASIL DAN PEMBAHASAN

4.1 Preparasi Lapisan Tipis SnO-F

Pemakaian *Indium Titanium Oxide* (ITO) yang biasa digunakan sebagai substrat penghantar dirasa kurang efisien dari segi ekonomi, oleh sebab itu diperlukan substrat penghantar yang lebih ekonomis dan memiliki kualitas yang tidak jauh berbeda serta memiliki hantaran yang baik dalam mentransfer elektron. Pada penelitian ini digunakan tabung gelas yang dilapisi SnO-F sebagai substrat penghantar, pemakaian sistem tabung gelas ini bertujuan untuk mempermudah dalam desain konfigurasi fotosel, mempunyai luas permukaan aktif yang lebih besar, tidak dibatasi oleh pengotor atau partikel terlarut dalam larutan uji, selain itu juga sebagai wadah larutan uji. Berbagai jurnal telah banyak membahas mengenai bahan penghantar listrik timah putih (II) oksida terdoping flour (SnO-F) yang digunakan sebagai *photoconductive* melalui *spray pyrolysis* (Reynoso Solano, 2009; Aukkaravittayapun, S. et al, 2005).

Pada penelitian ini pelapisan SnOF dilakukan dengan penguapan dalam tabung gelas dengan larutan SnCl₂ dan HF dengan kalsinasi 450 °C selama 30 menit. Untuk mengetahui nilai hambatan yang dihasilkan dilakukan pengukuran dengan ohmmeter yang dapat dilihat dari Tabel 4.1. Hambatan yang dihasilkan dari beberapa tabung yang berbeda yang menunjukkan nilai hambatan yang dihasilkan sekitar 30 ohm hingga 90 ohm. Selain itu, hasil di atas menunjukkan nilai hambatan yang tidak seragam setiap kali pelapisan pada tabung berbeda. Hal serupa juga dihasilkan pada penelitian sebelumnya yang menunjukkan nilai hambatan dari 20 ohm hingga 80 ohm (Muris, 2009). Selain itu hambatan pada permukaan dalam tabung gelas tidak merata pada tiap sisinya. Ketidakteraturan nilai hambatan pada permukaan tabung diakibatkan karena ketidakhomogenan lapisan SnO-F yang terlapis pada permukaan (Muris, 2009). Hal ini mungkin dikarenakan beberapa hal diantaranya difusi gas larutan SnOF yang tidak merata pada permukaan tabung, temperatur yang tidak merata pada permukaan tabung

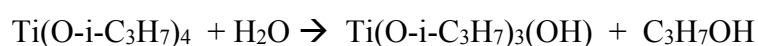
dan ketersediaan udara yang cukup untuk membentuk lapisan oksida logam (Muris ,2009), diketahui pula rasio F/Sn mempengaruhi nilai hambatan yang dihasilkan per satuan luas (Chopra,1983).

Tabel 4.1 Nilai hambatan dari 10 tabung

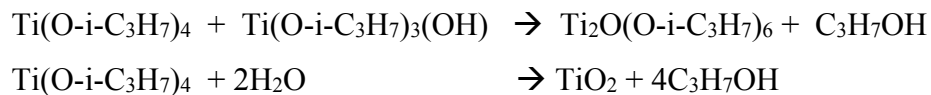
| Tabung Gelas | |
|-----------------|----------------|
| No | Hambatan (ohm) |
| 1 | 71,0 |
| 2 | 90,2 |
| 3 | 86,6 |
| 4 | 87,0 |
| 5 | 74,0 |
| 6 | 73,2 |
| 7 | 30,4 |
| 8 | 40,2 |
| 9 | 40,6 |
| 10 | 60,0 |
| Tanpa pelapisan | Over limit |

4.2 Preparasi Lapisan Tipis TiO₂

Immobilisasi TiO₂ terhadap tabung gelas penghantar dilakukan dengan menggunakan metode *dip coating* yakni dengan mencelupkan tabung gelas penghantar ke dalam sol TiO₂ . Metode *dip coating* telah banyak digunakan dalam pembentukan lapisan film tipis pada permukaan gelas. Hal ini dikarenakan pembentukan film tipis yang dihasilkan memiliki transparan yang baik. Pada penelitian ini sol TiO₂ dibuat dengan metode sol-gel TiO₂ dengan menggunakan Titanium tetraisopropoksida (TTIP) sebagai prekursor TiO₂ yang direaksikan dengan air dan HNO₃ kemudian direfluks pada suhu 90 °C selama tiga hari. Secara umum proses sol-gel TiO₂ terbagi atas beberapa tahap yakni hidrolisis dengan bantuan katalis asam kemudian diikuti dengan polikondensasi . Adapun reaksi yang terjadi pada proses hidrolisis dan kondensasi sebagai berikut (O.Harizanov. A. Harizanova,2000):



Universitas Indonesia



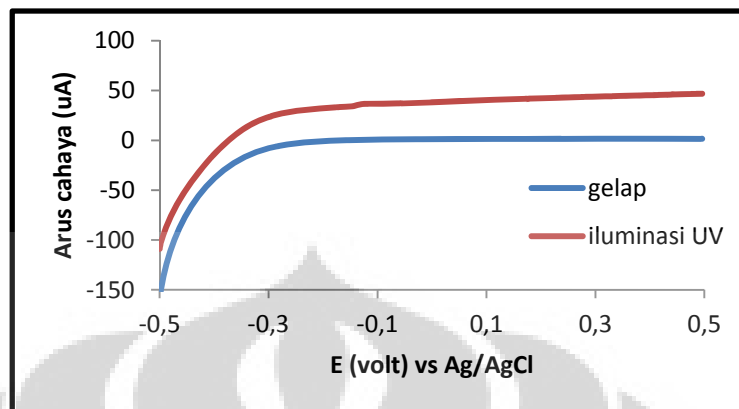
Setelah *dip coating* selesai dilakukan, kemudian dilakukan kalsinasi dalam furnace pada temperature 450 C. Kalsinasi ini bertujuan untuk merekatkan lapisan TiO₂ lebih kuat sehingga gaya adhesi antara lapisan tipis TiO₂ dengan gelas penghantar semakin baik dan menghilangkan pelarut air yang tertinggal serta utamanya membentuk fase kristal anastase TiO₂. Metode ini dilakukan juga pada penelitian sebelumnya dimana dalam waktu 2 jam dengan suhu kalsinasi 450 °C menghasilkan ukuran partikel 9,7 nm dengan komposisi fasa 100% anastase (Supriyono,2007). Pada variasi pelapisan, setelah *dip coating* kemudian dilakukan pengeringan dengan oven pada suhu 150 °C selama 30 menit, hal ini bertujuan untuk menghilangkan pelarut sehingga proses pelapisan dapat dilakukan dengan baik. Sebelum dan sesudah pelapisan diukur nilai hambatan dan *loading TiO₂* yang dihasilkan pada setiap variasi pelapisan yang tertera pada Tabel 4.2

Tabel 4.2 Variasi Pelapisan TiO₂

| Jumlah Pelapisan | Sebelum | | Sesudah | | Berat TiO ₂ (mg) | Luas Permukaan tabung (cm ²) | Loading TiO ₂ (mg/cm ²) |
|------------------|----------------|-----------|----------------|-----------|-----------------------------|--|--|
| | Hambatan (ohm) | Berat (g) | Hambatan (Ohm) | Berat (g) | | | |
| 2 | 45,0 | 2,9666 | 1020 | 2,9669 | 0,3 | 7,5975 | 0,0395 |
| 4 | 50,0 | 2,5168 | 1240 | 2,5174 | 0,6 | 7,4820 | 0,0802 |
| 6 | 71,0 | 2,7962 | 1100 | 2,8102 | 1,4 | 7,7037 | 0,1817 |
| 8 | 90,2 | 2,4823 | 1300 | 2,4841 | 1,8 | 8,3241 | 0,2162 |
| 10 | 86,6 | 2,021 | 1800 | 2,0233 | 2,3 | 7,9693 | 0,2886 |
| 12 | 87,0 | 2,5614 | 1200 | 2,5643 | 2,9 | 9,1638 | 0,3165 |
| 15 | 74,0 | 2,4775 | 1980 | 2,4808 | 3,3 | 7,5360 | 0,4379 |

Berdasarkan Tabel 4.2, terlihat hambatan sebelum dan sesudah pelapisan mengalami peningkatan yang signifikan, Hal ini dikarenakan berbagai macam proses mekanik (pemotongan kaca, kalsinasi) sehingga menyebabkan adanya kecacatan pada permukaan SnO-F (Muris, 2009) . Tingkat pengisian TiO₂ bertambah seiring dengan jumlah pelapisan TiO₂. Untuk mengetahui lapisan TiO₂

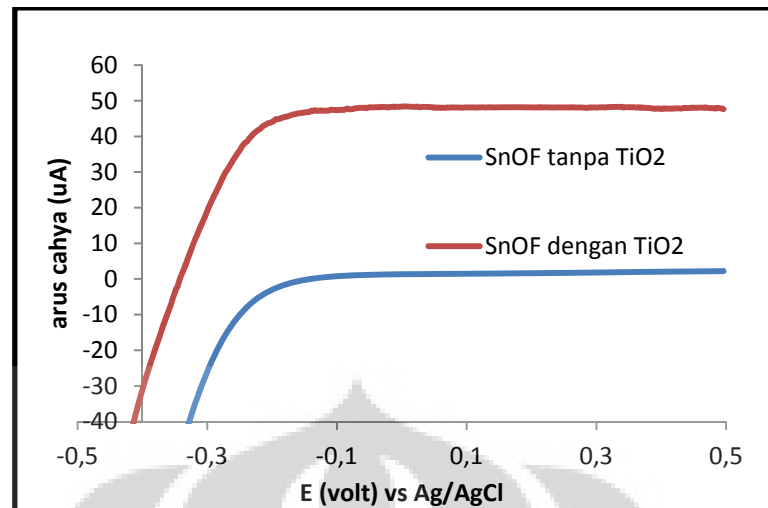
memiliki aktivasi yang baik maka dilakukan uji terhadap tabung yang telah dilapisi TiO₂ dengan menggunakan voltametri .



Gambar 4.1 Uji Aktivasi TiO₂

Uji aktivasi dilakukan pada keadaan terang (Iluminasi UV) dan gelap, dengan menggunakan metode *Linier Sweap Voltametri* (LSV) pada sampel NaNO₃ 0,1 M dengan rentang beda potensial -0,5 V hingga 0,5 V dan *Scan rate* 10 mv/s. Terlihat pada keadaan gelap, arus cahaya yang dihasilkan mendekati 0 A yang menunjukkan tidak adanya aktifitas fotokatalitik sedangkan pada keadaan iluminasi UV adanya peningkatan arus cahaya yang menunjukkan aktivitas fotokatalitik sehingga menunjukkan sistem dari pelapisan TiO₂ telah berjalan dengan baik.

Selain itu, untuk mengetahui pengaruh lapisan SnOF terhadap proses fotokatalitik, dilakukan perbandingan uji terhadap tabung penghantar SnOF tanpa lapisan TiO₂ dan dengan lapisan TiO₂ .



Gambar 4.2. Respon LSV terhadap lapisan SnOF tanpa TiO₂ dan dengan TiO₂

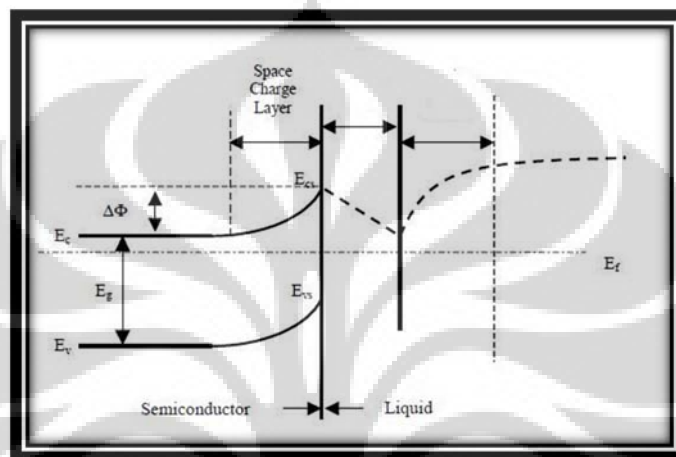
Terlihat pada Gambar 4.2 ketika tabung tanpa TiO₂ diiluminasi dengan sinar UV, terlihat tidak ada kenaikan arus cahaya yang signifikan, ini menunjukkan tidak ada aktivitas fotokatalitik yang terjadi dikarenakan tidak adanya TiO₂ pada lapisan tabung sedangkan pada tabung SnOF dengan TiO₂ menunjukkan arus cahaya yang tinggi yang memperlihatkan adanya aktivitas fotokatalitik. Pada Gambar 4.2 menunjukkan bahwa lapisan SnOF tidak bersifat fotokatalis sehingga tidak mengganggu pengukuran arus cahaya dari fotokatalisis TiO₂.

4.3 Pendekatan Konseptual

Kristal anastase titanium oksida (TiO₂) merupakan semikonduktor yang memiliki celah energi sebesar 3,2 volt yang setara dengan panjang gelombang 388 nm (Amemiya,2007). Celah energi merupakan jarak energi antara pita valensi ke pita konduksi yang umum terdapat pada material semikonduktor lainnya. Setiap semikonduktor memiliki celah energi yang berbeda-beda. Pita valensi merupakan tingkat energi ditempati elektron valensi sedangkan pita konduksi merupakan tingkat energi kosong terendah yang dapat terisi oleh pasangan elektron. Akan tetapi, terdapat level energi yang berada di bawah pita konduksi yang menggambarkan kemungkinan (probabilitas) distribusi elektron yang disebut *fermi level*. Tingkat energi yang berada di atas *fermi level* merupakan tingkat

Universitas Indonesia

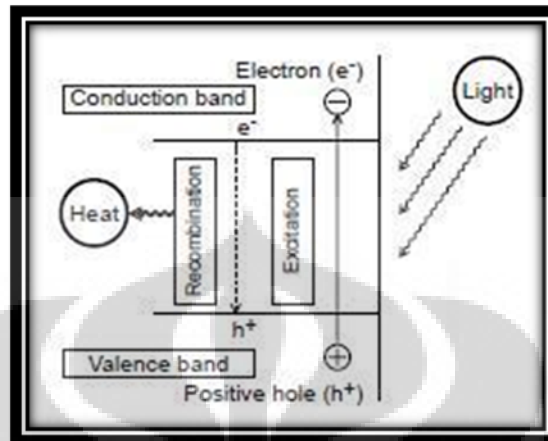
energi yang tidak mungkin terisi elektron sedangkan dibawah *fermi level* merupakan tingkat energi yang mungkin ditempati elektron. TiO_2 merupakan katalis heterogen yang memiliki perbedaan fasa terhadap substrat (cairan) sehingga memiliki perbedaan *fermi level* antara dua fasa yang berbeda maka terbentuk lapisan muatan ruang (*space charge layer* atau *depletion layer*) pada antarmuka agar tercapai kesetimbangan (Jiang, 2004).



[sumber : adopsi dari Jiang,2004]

Gambar 4.3 Diagram lapisan antar ruang semikonduktor dengan cairan

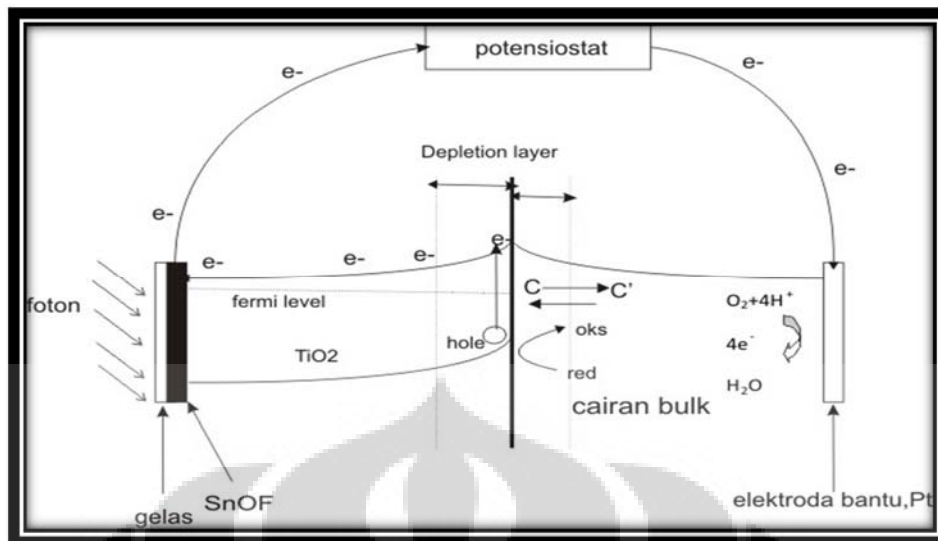
Iluminasi terhadap permukaan katalis semikonduktor akan menyebabkan adanya adsorpsi foton terhadap permukaan katalis sehingga mengaktifkan sisi aktif katalis yang kemudian terjadi proses fotoeksitasi elektron dari pita valensi ke pita konduksi sehingga menghasilkan pasangan *photohole* dan *photoelektron*. *Photohole* merupakan lubang yang ditinggalkan elektron pada pita valensi sedangkan *photoelektron* merupakan elektron yang tereksitasi ke pita konduksi. Akan tetapi, sebagian dari pasangan *photohole-elektron* akan mengalami rekombinasi dengan melepaskan energi sebagai panas. Selain itu, Adanya elektron di permukaan katalis menekan laju penangkapan *photohole* sehingga mengurangi efisiensi fotodegradasi.



[sumber : Amemiya,2007]

Gambar 4.4 Diagram photoeksitasi dan rekombinasi pada permukaan katalis TiO_2

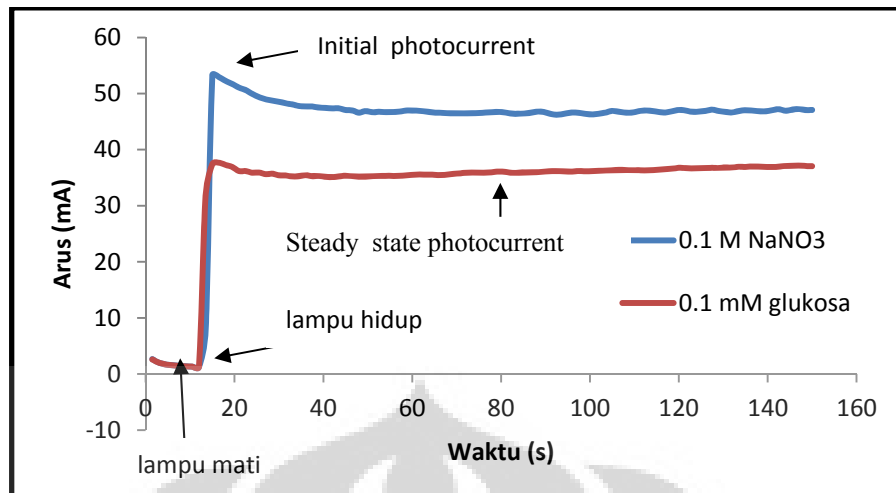
Adanya bias potensial yang diberikan pada sistem fotokatalis menyebabkan terbentuknya medan listrik didaerah lapisan antarmuka pada *depletion layer* akibat menurunnya energi *fermi level*. Elektron yang dihasilkan akan dibawa ke elektroda bantu (*counter electrode*) melalui sirkuit eksternal. Sebaliknya hole yang dihasilkan akan dibawa ke permukaan katalis TiO_2 untuk menyerang material yang kontak dengan permukaan katalis baik air maupun senyawa organik yang berada di larutan. Oleh karena itu, bias potensial meningkatkan pemisahan muatan dan menaikkan laju penangkapan *photohole* sehingga meningkatkan efisiensi fotodegradasi yang terjadi pada permukaan katalis. Fenomena ini disebut efek pengayaan medan listrik (*electric field enhancement*) (Jiang, D,2004).



[sumber :adopsi Harper, J.C, Christensen, Curtis,T.P, & Gunlazuardi, J,2001]

Gambar 4.5 Proses fotoelektrokatalisis yang terjadi pada TiO_2/SnOF

Photodegradasi pada permukaan katalis TiO_2 diawali dengan adsorpsi larutan ke permukaan aktif TiO_2 sehingga konsentrasi di permukaan katalis (C_1) akan lebih tinggi dibanding dengan konsentrasi larutan di bulk (C_1'). Pada saat iluminasi, permukaan katalis akan aktif melakukan fotodegradasi di permukaan katalis sehingga akan menghasilkan *initial photocurrent*. Selanjutnya arus cahaya akan turun ketika senyawa organik dipermukaan katalis telah habis dioksidasi, oleh sebab itu proses fotodegradasi pada permukaan katalis akan menyebabkan terjadinya perbedaan konsentrasi pada larutan bulk (C_1') terhadap larutan disekitar permukaan katalis (C_1) sehingga terjadi difusi transfer massa dari larutan bulk (C_1') ke larutan disekitar permukaan katalis (C_1). Pada sistem ini dalam selang waktu tertentu, akan terjadi kesetimbangan transfer massa (*steady state mass transfer*) dimana laju kecepatan penangkapan hole sebanding dengan laju transfer massa / difusi senyawa organik dari larutan bulk (C_1') menuju larutan di permukaan katalis (C_1) sehingga menghasilkan arus cahaya yang mendarat (*steady state photocurrent*). *Steady state photocurrent* (i_{st}) menggambarkan oksidasi senyawa organik di permukaan yang proporsional terhadap konsentrasi di larutan bulk. Berikut kronologi terbentuknya *initial photocurrent* dan *steady state photocurrent* dapat dilihat Gambar 4.6



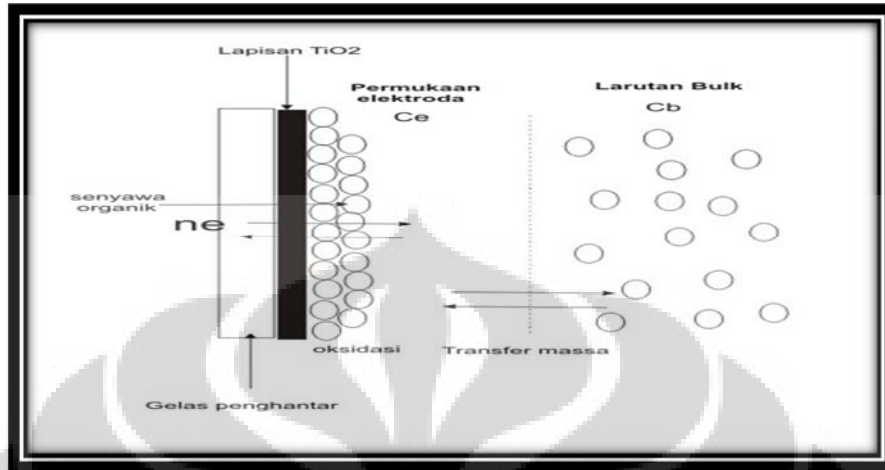
Gambar 4.6 Hasil amperogram 0,1 mM glukosa dan 0,1 mM NaNO₃

Pada detik ke-0 belum iluminasi sehingga yang terjadi hanya proses adsorpsi. Iluminasi terjadi pada saat detik ke-10, dimana baik arus cahaya elektrolit maupun senyawa organik timbul *initial photocurrent* yang tinggi akibat dari terjadinya oksidasi pada permukaan katalis. Seiring berjalannya waktu, konsentrasi pada daerah permukaan katalis berkurang sehingga terjadi transfer massa dari larutan bulk (C_1') ke larutan di sekitar permukaan katalis (C_1). Pada sampel elektrolit, arus cahaya akan turun hingga mencapai keadaan tunak (*steady state photocurrent*). Begitu juga pada sampel senyawa organik, arus cahaya akan turun hingga mencapai tunak (*steady state mass transfer*) dimana laju penangkapan hole sejalan dengan laju mass transfer senyawa organik. Pada elektrolit, arus yang tunak (*steady state photocurrent*) merupakan hasil degradasi air sedangkan pada senyawa organik, arus yang tunak merupakan hasil degradasi air dengan senyawa organik. Oleh sebab itu, ada selisih antara *steady state photocurrent* antara blanko dengan sampel yang disebut dengan arus bersih (i_{net}) yang merupakan cerminan dari senyawa organik yang ada dalam larutan. Hal ini yang mendasari perhitungan i_{net} untuk penentuan COD.

4.4 Menentukan *steady state photocurrent* (i_{st})

Stedy state photocurrent merupakan arus cahaya yang dihasilkan dari proses photodegradasi, dimana perubahan terhadap nilai arus cahaya tidak

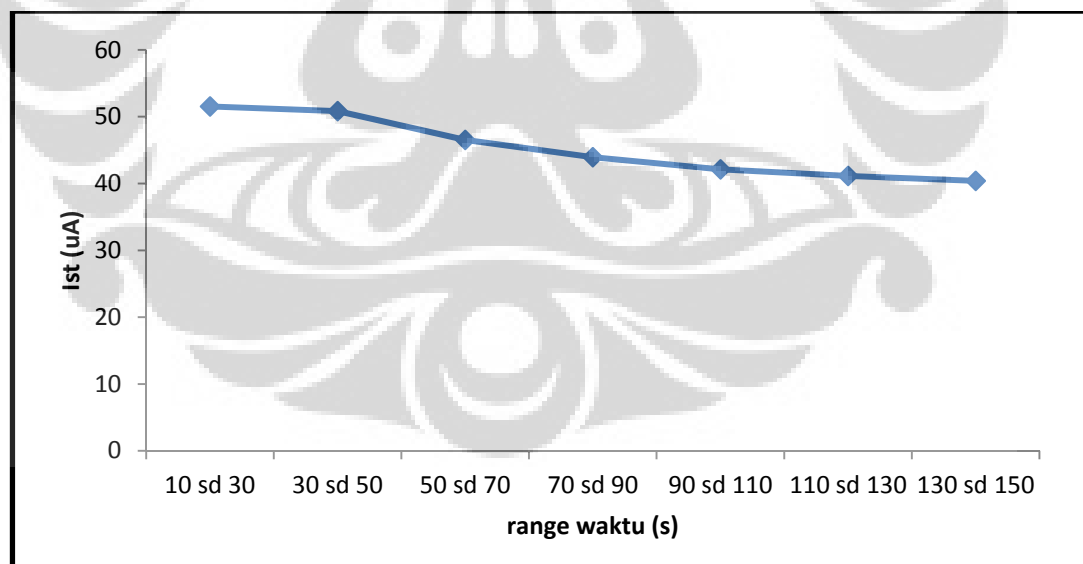
berubah secara signifikan terhadap persatuan waktu. Dalam hal ini, *steady state photocurrent* menunjukkan kesetimbangan dari laju oksidasi yang sejalan terhadap laju transfer massa yang terjadi pada sistem photoelektrokatalis.



[sumber : adopsi draft paper Hedi surahman kelompok studi fotokatalis TiO_2]

Gambar 4.7 Keadaan *steady state*

Oleh sebab itu perlu ditentukan daerah range pada amperogram yang menunjukkan keadaan *steady state photocurrent*.



Gambar 4.8 Penentuan range *steady state photocurrent* (Ist)

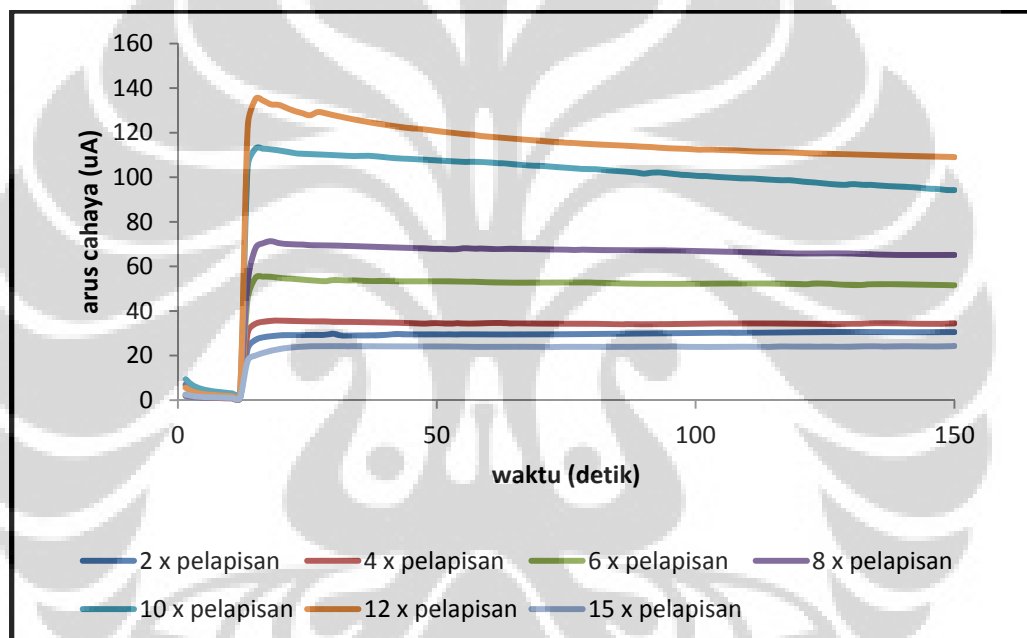
Terlihat pada Gambar 4.8 menunjukkan range waktu yang menunjukkan nilai arus cahaya yang tidak berubah secara signifikan persatuan waktu adalah

Universitas Indonesia

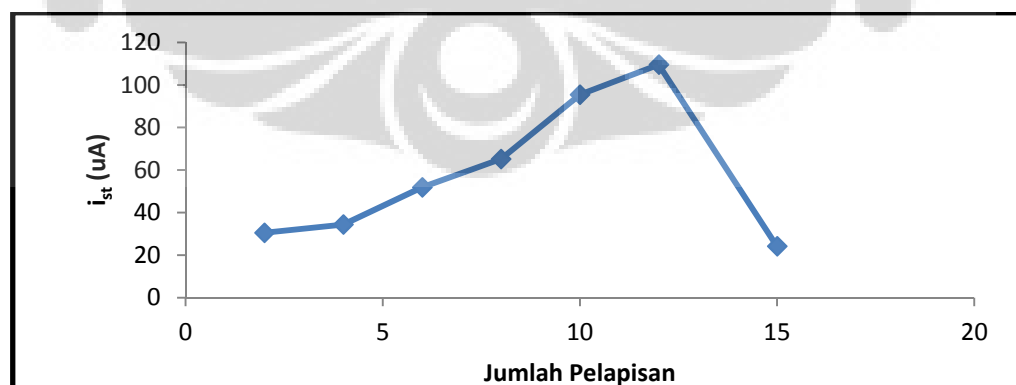
pada detik ke 110 hingga 150 detik. Oleh karena itu, untuk selanjutnya *steady state photocurrent* (i_{st}) merupakan arus cahaya rata-rata dari detik ke-130 hingga detik ke-150.

4.5 Optimasi jumlah pelapisan TiO₂

Untuk menentukan jumlah lapisan optimum pada tabung gelas dilakukan pelapisan katalis TiO₂ pada dinding dalam tabung gelas beberapa kali. Jumlah lapisan TiO₂ pada tabung gelas divariasikan mulai 2 hingga 15 kali.



Gambar 4.9 Amperogram glukosa 2 mM dengan berbagai variasi pelapisan



Gambar 4.10 Ketergantungan respon arus cahaya terhadap jumlah pelapisan TiO₂

Pengujian optimasi pelapisan TiO_2 dilakukan dengan mendegradasi larutan glukosa 2 mM untuk semua variasi tingkat pelapisan. Terlihat pada Gambar 4.9 menunjukkan kenaikan arus cahaya seiring dengan bertambahnya jumlah pelapisan TiO_2 . Jumlah pelapisan berkaitan langsung terhadap tingkat pengisian TiO_2 , terlihat pada Tabel 4.2 tingkat pengisian TiO_2 semakin meningkat seiring dengan jumlah pelapisan TiO_2 .

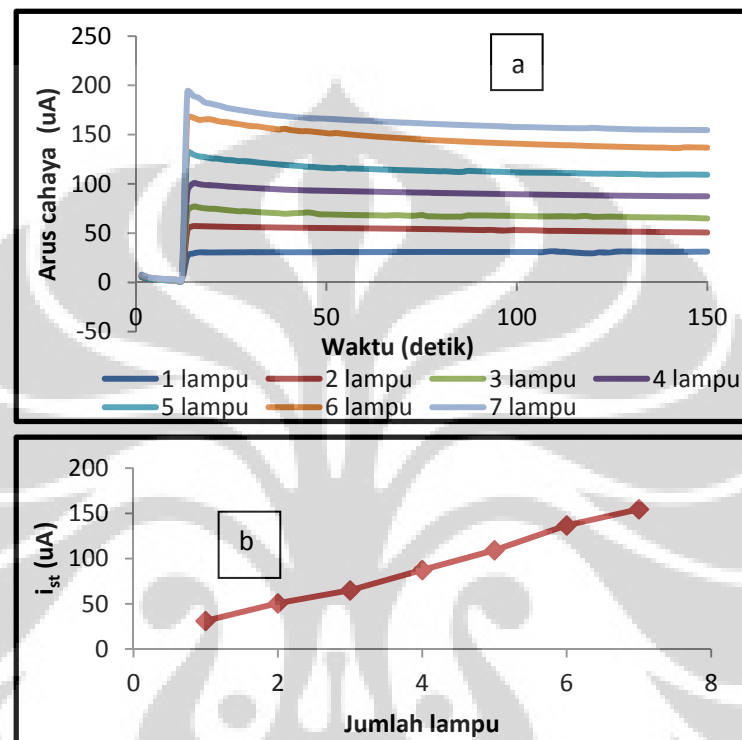
Tingkat pengisian TiO_2 merupakan salah-satu faktor yang mempengaruhi aktivitas fotoelektrokatalis. Beberapa penelitian Chen Dingwang, Li Fengmei, dan Ray, A.K., (2001) telah menjelaskan pengaruh tingkat pengisian katalis TiO_2 terhadap jumlah katalis yang mengadsorb foton. Tingkat pengisian katalis berkaitan langsung dengan berapa banyak pelapisan TiO_2 yang dilakukan, semakin banyak pelapisan TiO_2 maka semakin banyak jumlah pengisian katalis. Secara teoritis, Semakin banyak jumlah pengisian katalis maka semakin banyak katalis yang teraktifkan oleh foton. Akan tetapi tidak demikian, terlalu tebalnya katalis akan menyebabkan kemungkinan intensitas foton yang diadsorb oleh lapisan katalis yang langsung kontak dengan larutan berkurang (Chen et al,2001), bahkan kemungkinan akan terjadi rekombinasi elektron dan hole sebelum sampai ke permukaan katalis. Jika semakin tipis lapisan katalis maka intensitas foton yang mengenai katalis tidak semuanya diadsorb sehingga aktivitas fotokatalisnya berkurang. Terlihat pada Gambar 4.10, arus cahaya meningkat sejalan dengan bertambahnya jumlah pelapisan TiO_2 akan tetapi pada pelapisan 15 kali menunjukkan penurunan arus cahaya yang signifikan sehingga pelapisan optimal terjadi pada pelapisan 12 kali. Selain itu, tabung dengan pelapisan 15 kali memiliki umur elektroda yang sangat singkat dibandingkan dengan pelapisan 12 kali.

4.6 Optimasi Intensitas Lampu UV

Optimasi intensitas lampu UV dilakukan dengan memvariasikan jumlah lampu UV yang dinyalakan. Lampu UV yang digunakan memiliki daya sebesar 4 w dengan intensitas $35 \mu\text{w}/\text{cm}^2$. Sampel yang diuji pada optimasi intensitas lampu adalah larutan glukosa 2 mM. Intensitas cahaya dapat mewakili jumlah foton yang

Universitas Indonesia

akan mengaktifkan sisi aktif permukaan katalis sehingga terbentuk pasangan *photohole-elektron*. Pada intensitas rendah, laju degradasi fotokatalitik biasanya naik secara linier terhadap intensitas, namun pada intensitas tertentu, naiknya intensitas tidak dibarengi dengan naiknya aktivitas fotokatalitik (Jiang, D,2004).



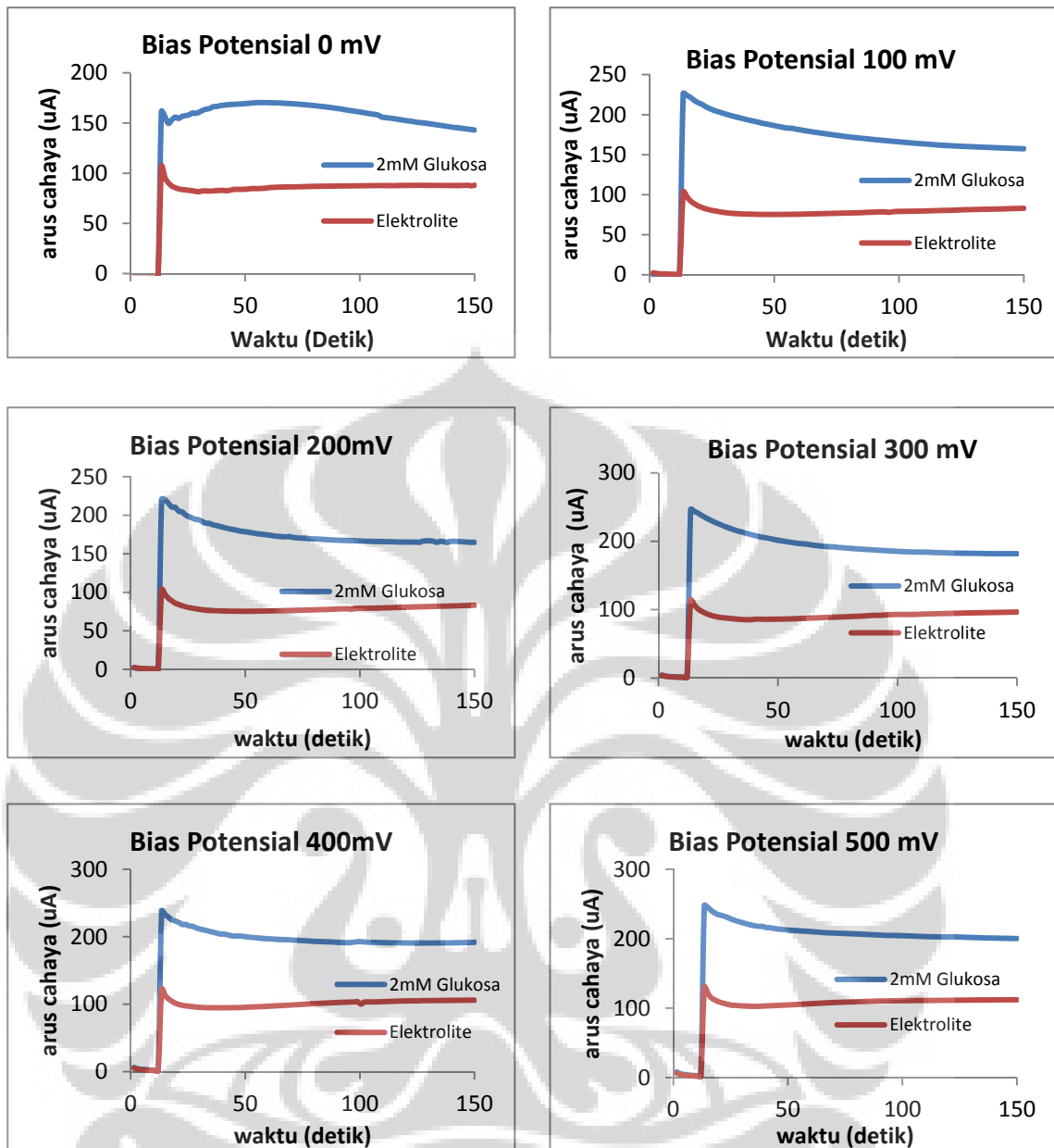
Gambar 4.11 (a) Amperogram intensitas cahaya
(b) Hubungan intensitas cahaya terhadap arus cahaya (i_{st})

Terlihat dari Gambar 4.11 (a) di atas, bertambahnya lampu UV yang dihidupkan akan meningkatkan *steady state photocurrent* yang dihasilkan. Perubahan *steady state photocurrent* linier terhadap jumlah lampu yang dihidupkan. Hal ini menunjukkan adanya pengaruh intensitas cahaya terhadap kecepatan fotokatalitik oksidasi yang disebabkan oleh adanya peningkatan kecepatan pembentukan *photohole* (Hoffman,1995). Pada Gambar 4.11 (b) menunjukkan *steady state photocurrent* optimal berada pada nyala lampu 7, akan tetapi arus cahaya yang dihasilkan belum menunjukkan kejenuhan terhadap nyala lampu hal ini dikarenakan jumlah lampu yang ada pada reaktor terbatas sehingga

belum bisa menunjukkan optimasi intensitas lampu yang sebenarnya. Adanya pengaruh intensitas lampu terhadap perubahan arus cahaya disebabkan oleh jumlah foton yang diberikan ke permukaan katalis bertambah sejalan dengan jumlah lampu yang dihidupkan. Berdasarkan perhitungan teoritis, jumlah foton meningkat per satuan waktu terhadap jumlah lampu yang dihidupkan. Dari perhitungan, tujuh lampu yang dihidupkan akan menghasilkan 4,89 nmol foton setiap detiknya. Dengan meningkatnya jumlah foton yang dihasilkan maka peluang permukaan katalis yang teraktifkan akan semakin besar sehingga meningkatkan produksi *photohole* pada permukaan katalis.

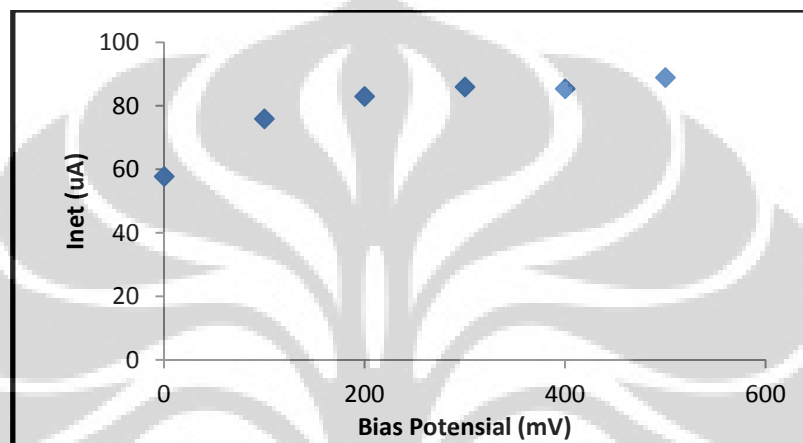
4.7 Pengaruh Bias Potensial

Efisiensi degradasi fotokatalitik pada permukaan TiO_2 tergantung dari rekombinasi yang terjadi pada *photoelektron* dan *photohole* (Zhang, Li, & Zhao, 2009). Untuk mendapatkan efisiensi degradasi yang tinggi perlu dilakukan menekan laju terjadinya rekombinasi, yakni dengan memberikan bias potensial pada sistem sehingga *photoelektron* yang dihasilkan dibawa menuju elektroda bantu melalui sirkuit eksternal. Optimasi bias potensial dilakukan dengan memvariasikan nilai bias potensial yang diatur pada potensiostat. Variasi bias potensial dilakukan mulai dari tidak diberikan bias potensial hingga bias potensial 500 mV. Pengaruh bias potensial diuji terhadap larutan glukosa 2 mM dan larutan elektrolit.



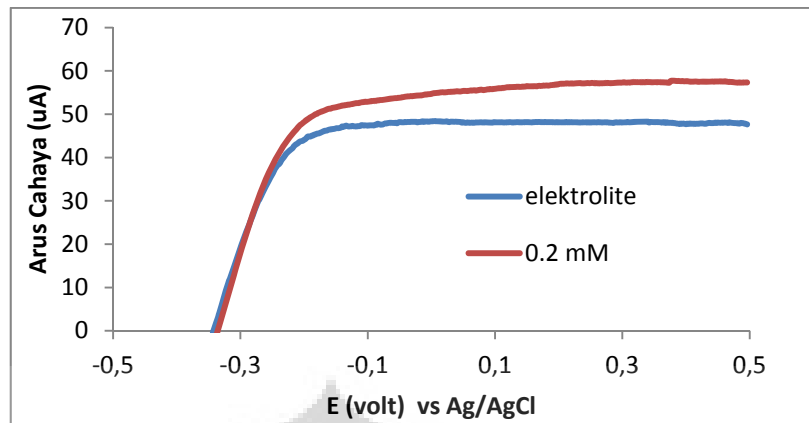
Gambar 4.12 Perubahan nilai arus cahaya antara blanko NaNO_3 dengan Glukosa 2 mM pada berbagai bias potensial

Berdasarkan Gambar 4.12, Perubahan bias potensial mempengaruhi gambaran amperogram yang dihasilkan. Terlihat pada yang tidak diberi bias potensial tidak memberikan gambaran *steady state photocurrent* yang baik dibandingkan dengan yang diberikan bias potensial. Terlihat juga, bahwa arus cahaya meningkat sejalan dengan bertambahnya bias potensial yang diberikan baik pada elektrolit maupun glukosa.



Gambar 4.13 Hubungan bias potensial terhadap Inet

Pada Gambar 4.13 menunjukkan bias potensial mempengaruhi arus bersih (i_{net}) yang dihasilkan, semakin besar bias potensial yang diberikan terlihat nilai arus bersih (i_{net}) akan semakin besar. Hal ini akan berpengaruh terhadap linieritas dari sistem ini, keadaan jenuh mulai terjadi pada bias potensial di atas 200 mV. Hasil tersebut didukung oleh Gambar 4.14 yang memperlihatkan kenaikan arus cahaya dengan naiknya bias potensial yang diberikan pada range potensial rendah ketika glukosa terdapat dalam larutan, dan menunjukkan kejenuhan arus cahaya pada bias potensial di atas 0,2 V yang menunjukkan laju maksimal penangkapan *photohole* pada permukaan katalis.



Gambar 4.14 Voltammogram larutan 0.1 M NaNO_3 dan 0.2 mM glukosa
scan rate 10 mV/s

Selain itu, hal ini menunjukkan range bias potensial tersebut maksimal dalam menekan terjadinya rekombinasi *photohole* dan *photoelektron* sehingga bias potensial 200 mV hingga 500 mV layak untuk mengamati dinamika arus cahaya.

4.8 Optimasi pH

Pada penelitian ini telah dilakukan variasi pH terhadap larutan uji glukosa 0,5 mM untuk mengetahui pengaruh nilai pH larutan terhadap proses fotokatalisis. Pengaturan pH dilakukan dengan penambahan HNO_3 dan NaOH , serupa yang dilakukan oleh Jiang,D (2004). Pengaruh dari variasi pH tersebut diamati dengan melihat arus cahaya blanko dan glukosa.

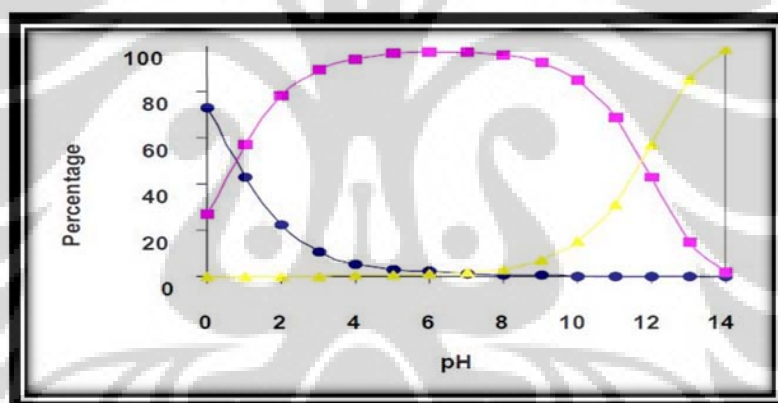
Nilai pH juga berpengaruh terhadap spesi muatan permukaan semikonduktor TiO_2 dan spesi senyawa organik dalam larutan (Jiang,2004). Pada dasarnya permukaan TiO_2 bersifat amfoter ketika kontak dengan air dimana yang berperan dalam menentukan jenis muatan pada permukaan TiO_2 adalah gugus hidroksil pada permukaan TiO_2 . Perubahan jenis muatan akan mempengaruhi proses interaksi antara permukaan TiO_2 dengan adsorbat. Oleh sebab itu perubahan nilai pH sangat mempengaruhi proses adsorpsi yang terjadi pada permukaan TiO_2 terhadap senyawa bermuatan. Perubahan muatan terjadi disebabkan adanya protonasi atau deprotonasi dari TiOH yang terbentuk pada

Universitas Indonesia

permukaan TiO_2 dalam medium air. Berikut persamaan TiOH yang terprotonasi atau terdeprotonasi (Jiang,D,2004).



pH zero point charge (pHzpc) merupakan pH dimana permukaan oksida tidak bermuatan, dimana nilai pHzpc TiO_2 sekitar 6,4 (Jiang,2004). Pada keadaan asam, ($\text{pH} < \text{pHzpc}$) spesi TiOH akan terprotonasi menjadi spesi TiOH^{2+} sehingga permukaan katalis TiO_2 menjadi bermuatan positif sedangkan pada keadaan basa spesi TiOH akan terdeprotonasi menjadi spesi TiO^- sehingga permukaan katalis TiO_2 menjadi bermuatan negatif. Sedangkan pH yang mendekati pHzpc yakni pH sekitar 7 maka spesi yang mendominasi adalah TiOH . Korman et al(2001), telah mengajukan model gambaran mengenai distribusi spesi yang terjadi pada permukaan TiO_2 sebagai berikut:



sumber : [Korman et al, 2001]

Gambar 4.15 Distribusi spesi yang terjadi pada permukaan TiO_2

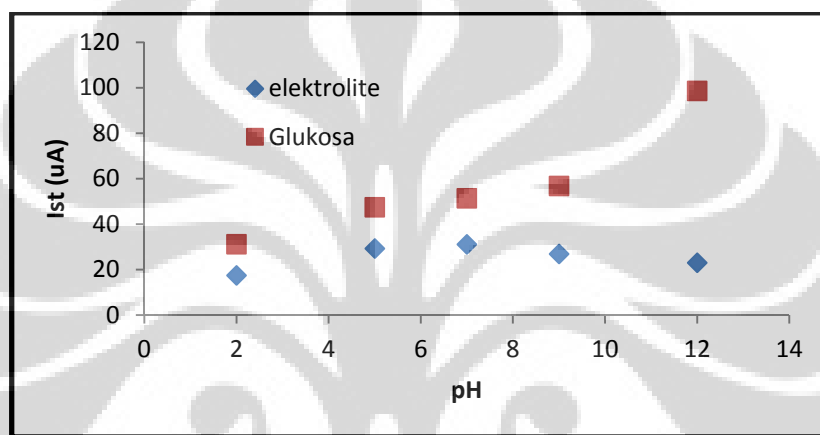
■ $>\text{TiOH}$, ● $>\text{TiOH}^{2+}$, ▲ $>\text{TiO}^-$

Pada dasarnya perubahan pH akan mempengaruhi spesi organik yang diadsorpsi pada permukaan TiO_2 . Pada kondisi asam, spesi organik bermuatan negatif akan cenderung lebih mudah didegradasi sebaliknya pada kondisi basa, spesi organik yang bermuatan positif akan lebih mudah didegradasi. Nilai pH utamanya sangat berpengaruh terhadap senyawa yang memiliki sifat adsorbat kuat.

Selain mempengaruhi muatan permukaan katalis, nilai pH juga mempengaruhi konsentrasi ion OH^- . Dalam suasana basa, jumlah ion OH^- yang besar dapat memicu terbentuknya radikal hidroksil (OH^\cdot) yang dapat membantu proses degradasi senyawa organik.



Oleh karena itu semakin banyak radikal hidroksil yang terbentuk maka akan menambah spesi aktif yang mampu mendegradasi sehingga laju degradasi akan semakin cepat dan menyebabkan kenaikan arus cahaya.



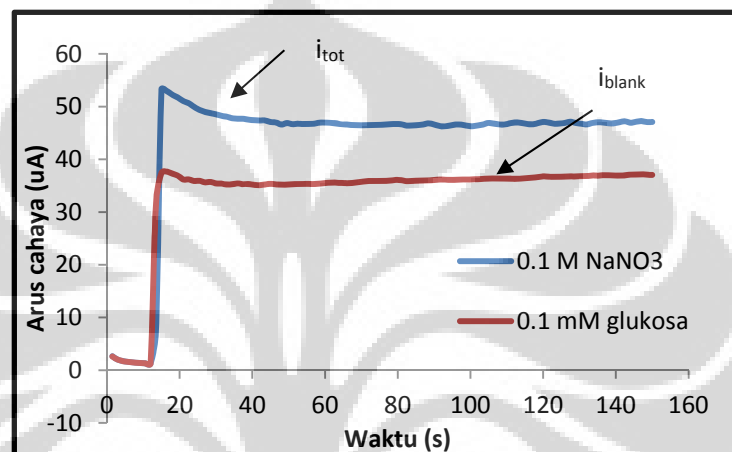
Gambar 4.16 Ketergantungan nilai pH terhadap arus cahaya

Terlihat pada Gambar 4.16, pada kondisi asam nilai I_{st} cenderung lebih rendah dibanding dengan kondisi basa. Pada pH 2, *steady state photocurrent* (I_{st}) yang dihasilkan cenderung lebih rendah, hal ini sejalan dengan penjelasan sebelumnya yang menjelaskan efek pH terhadap perubahan muatan TiO_2 dalam medium air, pada pH asam spesi yang TiO_2 pada permukaan yang terbentuk yakni TiOH^{2+} , telah diketahui pula spesi TiOH^{2+} tidak menyukai terbentuknya *photohole* (Jiang, 2004) pada permukaan sehingga mengurangi degradasi senyawa organik. Pada pH 5 hingga pH 9 nampak nilai *steady state photocurrent* (I_{st}) yang stabil, dibandingkan dengan di atas pH 9 yang menunjukkan kenaikan *steady state photocurrent* yang signifikan. Hal ini disebabkan konsentrasi ion OH^- yang semakin meningkat serta spesi TiO^- yang menyukai pembentukan *photohole* sehingga degradasi organik semakin meningkat. Oleh sebab itu, pH 5 hingga pH 9 merupakan range pH yang baik dalam pengambilan data arus cahaya.

Universitas Indonesia

4.9 Cara menentukan arus bersih (i_{net})

Tanpa adanya senyawa organik, arus cahaya NaNO_3 (i_{blank}) merupakan oksidasi fotokatalitik air. Ketika terdapat senyawa organik dalam larutan maka arus cahaya merupakan penjumlahan arus yang dihasilkan dari oksidasi air dan senyawa organik.



Gambar 4.17 Hasil arus cahaya antara blanko NaNO_3 dengan glukosa

Oleh sebab itu, selisih dari arus cahaya oksidasi total keadaan *steady state* (i_{tot}) terhadap arus cahaya blanko keadaan *steady state* (i_{blank}) merupakan arus cahaya bersih dari senyawa organik (i_{net}).

$$i_{net} = i_{st} - i_{blank}$$

Cara ini digunakan untuk menghitung nilai i_{net} pada tahap-tahap selanjutnya.

4.10 Uji Aktivitas fotoelektrokatalisis pada larutan Uji

Pada penelitian ini, diukur arus cahaya yang dihasilkan dari sistem fotoelektrokatalisis yang dikembangkan pada saat larutan uji mengandung beberapa senyawa organik. Untuk mengetahui respon terhadap senyawa adsorbat lemah maka dilakukan dengan senyawa glukosa dan metanol sedangkan terhadap senyawa adsorbat kuat maka dilakukan dengan senyawa asam benzoat. Berbeda dengan sistem terdahulu yang menggunakan tipe degradasi “*exhaustive*”, pada

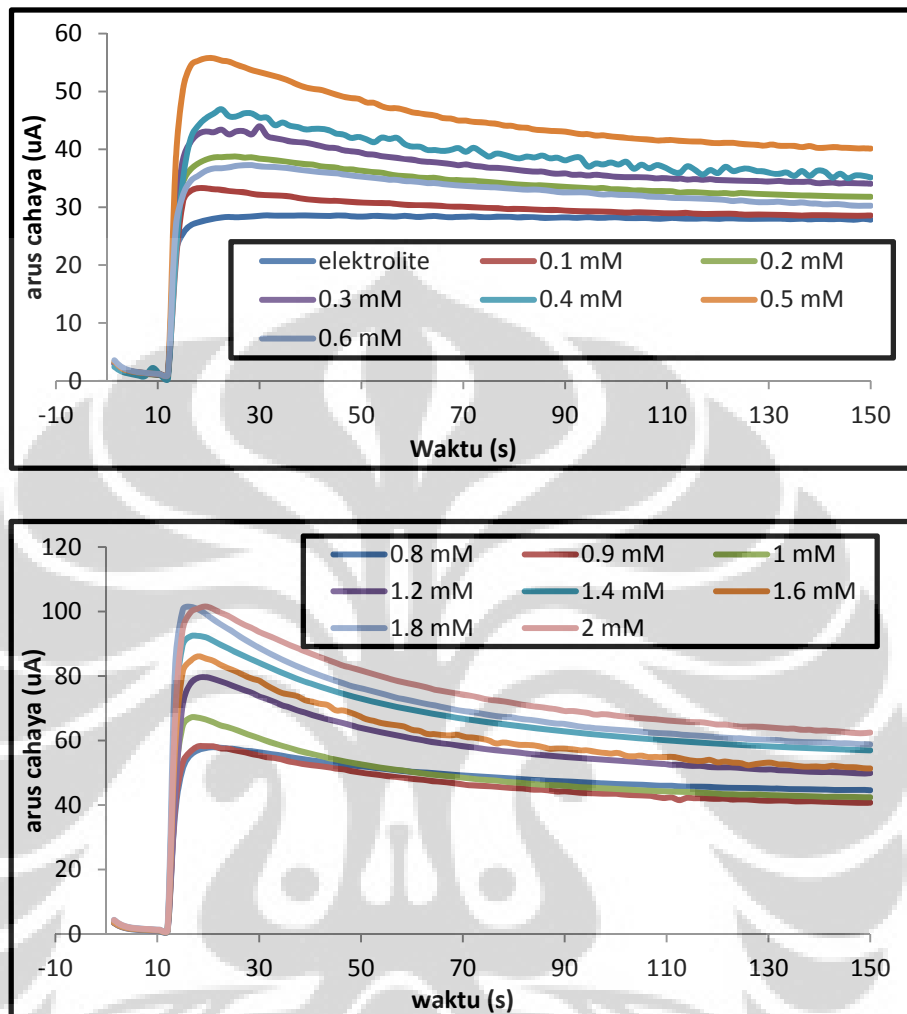
penelitian ini menggunakan tipe degradasi “*non exhaustive*” dimana dengan menggunakan sistem ini analit yang ada pada larutan tidak terdegradasi sampai habis.

Sensor COD yang digunakan dalam penelitian ini adalah sensor COD hasil pengembangan penelitian fotokatalisis Departemen Kimia FMIPA UI. Pengukuran arus cahaya dilakukan dengan menggunakan potensiostat dengan metode *Multi Pulsed Amperometri* (MPA). Kondisi yang digunakan adalah kondisi yang telah dioptimasi sebelumnya. Bias potensial tetap yang digunakan adalah 300 mV didasarkan hasil optimasi sebelumnya bahwa pada bias 300 mV hingga 500 mV baik dalam pengambilan arus cahaya dan mencegah terjadinya proses elektrokimia secara langsung (Zhang et al., 2009). Jumlah lampu yang digunakan sebanyak 7 lampu dimana masing-masing lampu mempunyai intensitas 35 uW/cm^2 merupakan intensitas maksimum yang dapat dihasilkan oleh reaktor pada optimasi intensitas lampu. Tabung yang digunakan sebagai probe COD adalah tabung dengan 12 kali pelapisan TiO_2 dan larutan memiliki range pH 5-7. Sedangkan lebar pengukuran (*width*) 2 detik dan waktu *running* 100-150 detik, kondisi ini diambil berdasarkan optimasi yang telah dilakukan penelitian sebelumnya (Muris, 2009), dipilih karena alasan kestabilan data, selain itu digunakan waktu yang tidak begitu lama karena apabila waktu elektroda yang terpapar sinar UV lebih lama akan menjadi panas dan menyebabkan penurunan arus akibat perubahan hambatan elektroda. Pada pengukuran lampu UV dimatikan, dan kemudian dinyalakan pada detik ke-10 hal ini dikarenakan terbentuknya grafik potensiometri pada komputer yang tidak tepat pada detik pertama saat pengukuran dilakukan. dengan menyalakan lampu UV pada detik ke-10 kesalahan pengukuran akibat ketidakseragaman waktu iluminasi dapat dikurangi.

4.10.1 Glukosa

Pada percobaan ini, digunakan glukosa murni yang umum digunakan dalam skala laboratorium. Glukosa merupakan senyawa yang umum digunakan sebagai model senyawa pada sistem fotoelektrokatalis sebagai adsorbat lemah.

Glukosa merupakan salah satu senyawa penangkap *photohole* yang baik sehingga diharapkan senyawa ini dapat terdegradasi secara baik.



Gambar 4.18 Respon arus cahaya pada glukosa.

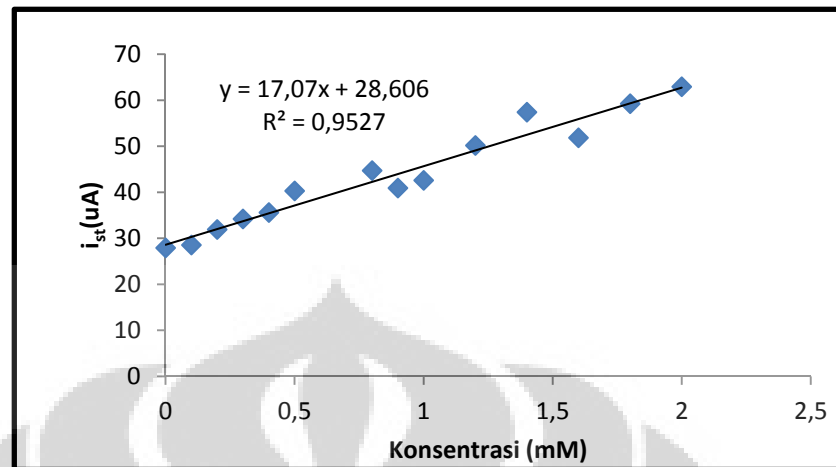
Berdasarkan teori yang telah dijelaskan bahwa semakin besar konsentrasi maka arus cahaya yang dihasilkan akan semakin besar. Respon arus yang dihasilkan dari pengukuran MPA dapat dilihat di Gambar 4.18, mulai dari konsentrasi 0,1 mM hingga 2 mM glukosa. Pada Gambar 4.18 arus cahaya terhadap konsentrasi glukosa menunjukkan kenaikan arus cahaya seiring dengan naiknya konsentrasi glukosa. Untuk mengetahui hasil oksidasi glukosa maka *steady state photocurrent* total (i_{st}) dikurangi dengan arus steady state dari blanko

(i_{blank}) 0,1 M NaNO_3 . Hasil gambar di atas, bila ditabulasikan akan nampak kecenderungan kenaikan arus bersih (i_{net}) seiring dengan kenaikan konsentrasi.

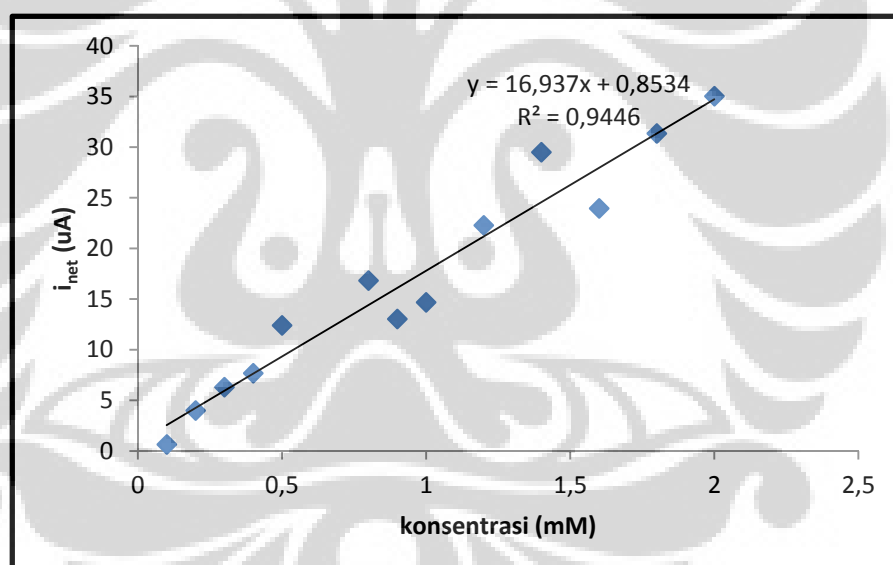
Tabel 4.4 respon *steady state* arus cahaya glukosa

| Konsentrasi (mM) | i_{tot} (uA) | i_{blanko} (uA) | i_{net} (uA) |
|------------------|-----------------------|--------------------------|-----------------------|
| 0,1 | 28,58 | 27,93 | 0,65 |
| 0,2 | 31,93 | 27,93 | 4,0 |
| 0,3 | 34,23 | 27,93 | 6,3 |
| 0,4 | 35,62 | 27,93 | 7,69 |
| 0,5 | 40,34 | 27,93 | 12,41 |
| 0,8 | 44,76 | 27,93 | 16,83 |
| 0,9 | 40,96 | 27,93 | 13,03 |
| 1,0 | 42,61 | 27,93 | 14,68 |
| 1,2 | 50,21 | 27,93 | 22,28 |
| 1,4 | 57,44 | 27,93 | 29,51 |
| 1,6 | 51,89 | 27,93 | 23,96 |
| 1,8 | 59,29 | 27,93 | 31,36 |
| 2,0 | 62,96 | 27,93 | 35,03 |

Pada konsentrasi tertentu nilai arus akan mengalami kejenuhan dimana nilai *steady state fotocurrent* (i_{st}) tidak akan naik lagi melainkan akan konstan pada nilai tertentu. Fenomena ini disebabkan oleh sifat dari glukosa yang merupakan adsorbat lemah. Adsorbat lemah adalah adsorbat yang mempunyai interaksi yang lemah dengan permukaan TiO_2 . Degradasi pada tipe adsorbat lemah, transfer elektron yang terjadi melalui *outer sphere* dan umumnya tidak membentuk kompleks pada permukaan katalis (Jiang,2004).



Gambar 4.19 Kecenderungan kenaikan *steady state photocurrent* (i_{st}) seiring kenaikan konsentrasi glukosa



Gambar 4.20 Kecenderungan kenaikan arus bersih (i_{net}) seiring dengan kenaikan konsentrasi glukosa

Pada Gambar 4.19 terlihat bahwa *steady state fotocurrent* (i_{st}) akan semakin naik seiring dengan konsentrasi glukosa. Hal ini sejalan dengan Gambar 4.20, dimana arus bersih (i_{net}) semakin meningkat seiring dengan kenaikan konsentrasi glukosa.

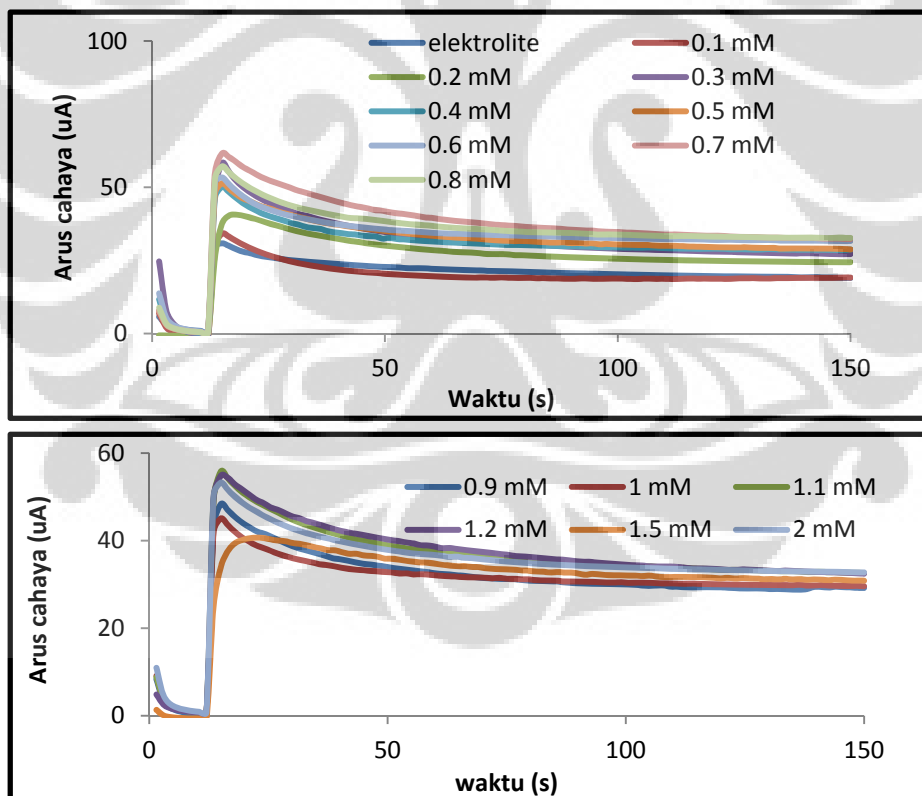
Hal ini sesuai dengan hukum faraday yang menjelaskan bahwa arus akan sebanding dengan konsentrasi larutan (Zhang et al,2009) :

$$i_{\text{net}} = \frac{nFAD}{\delta} C_b$$

arus bersih (i_{net}) akan naik sampai pada konsentrasi tertentu hingga mencapai kejenuhan dimana arus bersih (i_{net}) tidak akan meningkat meskipun konsentrasi bertambah. Dapat terlihat bahwa kenaikan arus bersih (i_{net}) akibat bertambahnya konsentrasi memiliki nilai $R^2 = 0.944$.

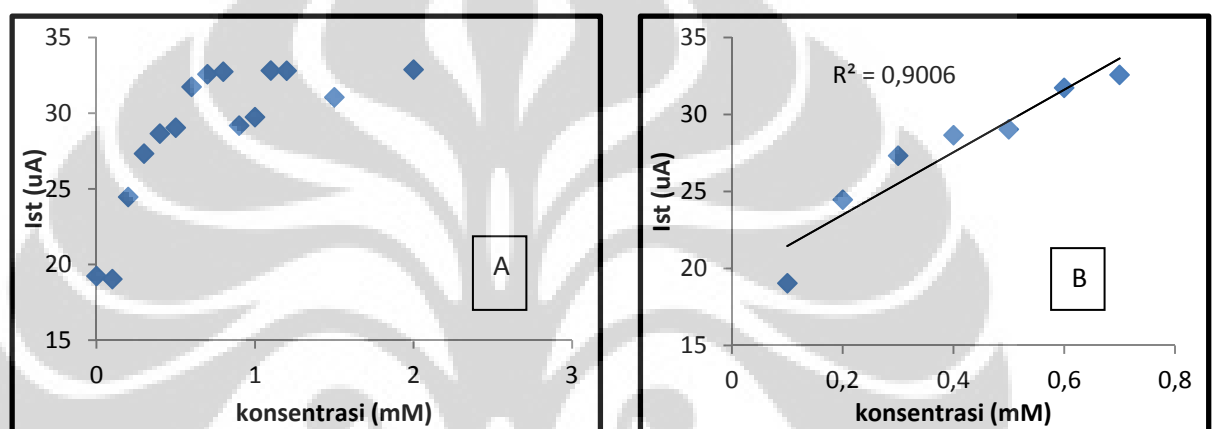
4.10.2 Asam Benzoat

Asam benzoat merupakan salah satu senyawa yang mempunyai cincin benzena dan memiliki gugus asam karboksilat. Adapun respon fotoelektrokimia dari asam benzoat dapat dilihat sebagai berikut ;

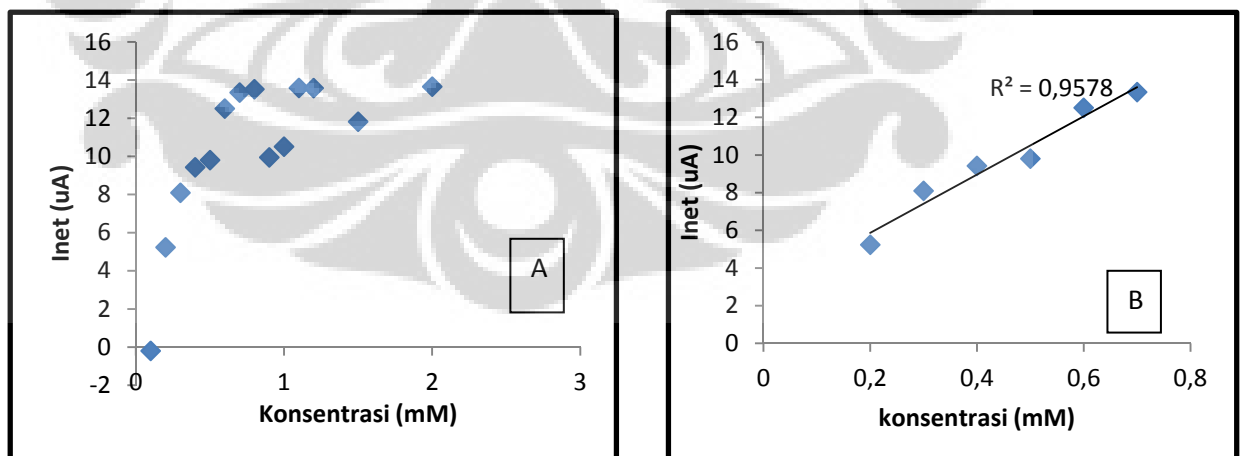


Gambar 4.21 Respon arus cahaya pada Asam Benzoat

Berdasarkan Gambar 4.21 , menunjukkan arus cahaya semakin meningkat seiring dengan meningkatnya konsentrasi asam benzoat. Hal ini sejalan dengan meningkatnya laju degradasi dari asam benzoat. Terlihat nampak berbeda karakteristik *initial photocurrent* yang dihasilkan pada glukosa dengan asam benzoat. Perbedaan ini disebabkan oleh perbedaan interaksi pada permukaan TiO_2 , dimana asam benzoat memiliki interaksi yang kuat dibandingkan dengan interaksi glukosa. Interaksi yang kuat terhadap permukaan katalis menyebabkan meningkatnya laju degradasi senyawa organik sehingga nilai arus cahaya lebih tinggi/ tajam dibanding glukosa.



Gambar 4.22 (A) Kecenderungan kenaikan *steady state photocurrent* (i_{st}) seiring dengan kenaikan konsentrasi asam benzoat (B) Linieritas (i_{st}) terhadap konsentrasi asam benzoat



Gambar 4.23 (A) Kecenderungan arus bersih (i_{net}) seiring dengan kenaikan konsentrasi, (B) Linieritas arus bersih (i_{net}) terhadap konsentrasi asam benzoat.

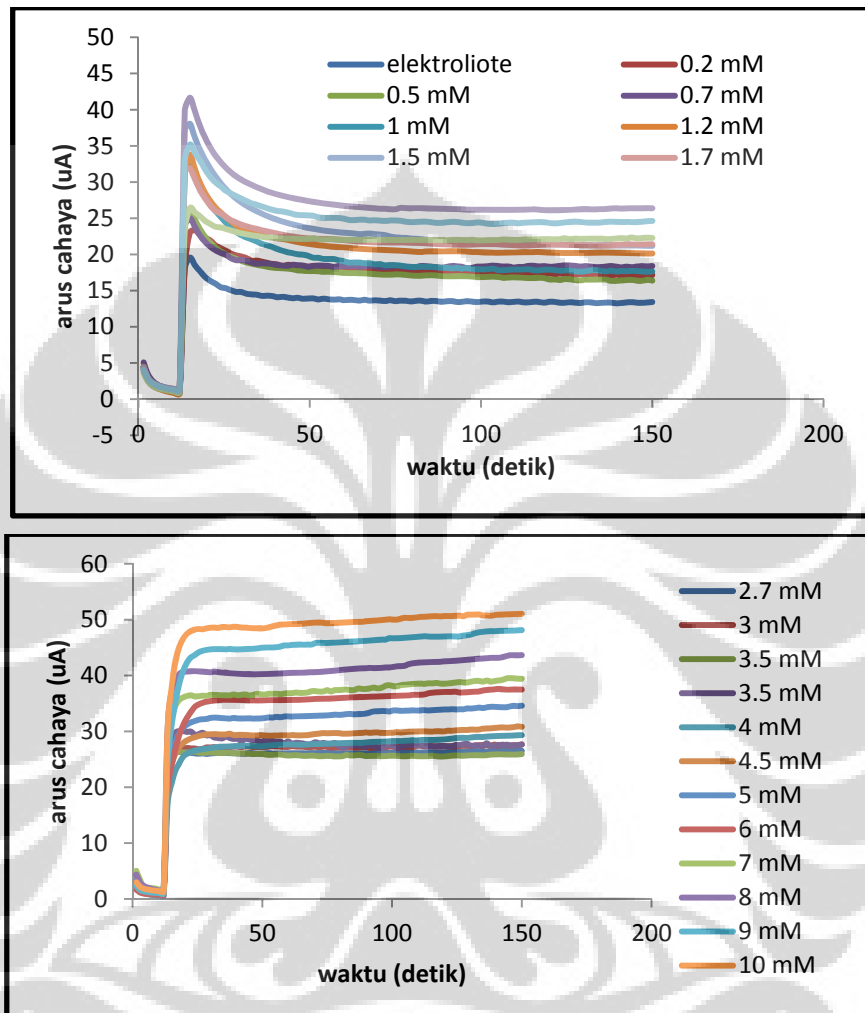
Pada Gambar 4.22 (A) terlihat kecenderungan kenaikan *steady state photocurrent* (I_{st}) terhadap kenaikan konsentrasi asam benzoat. Akan tetapi, pada konsentrasi tertentu akan terjadi kejenuhan dan kemudian *steady state photocurrent* akan turun setelah melewati konsentrasi jenuhnya. Hal ini dikarenakan asam benzoat yang bersifat adsorbat kuat dimana memiliki interaksi yang kuat terhadap permukaan katalis dan dapat membentuk kompleks permukaan (Jiang,D,2007). Ketika photodegradasi berlangsung transfer elektron terjadi melalui transfer elektron *inner sphere* dan mekanisme dari degradasi senyawa analit terdiri dari beberapa tahap dan menghasilkan beberapa senyawa intermediet. Senyawa intermediet yang dihasilkan dari proses degradasi ini menjadi adsorbat aktif yang dapat bertindak sebagai pusat rekombinasi muatan (Jiang,D,2007). Terjadinya rekombinasi akibat terbentuknya intermediet ini dapat menurunkan efisiensi photodegradasi asam benzoat.

Pada Gambar 4.23 (A) terlihat kecenderungan dari arus bersih (I_{net}) yang semakin meningkat seiring dengan meningkatnya konsentrasi. arus bersih (I_{net}) terus naik seiring dengan konsentrasi akan tetapi terjadi penurunan I_{net} pada konsentrasi 0,9 mM dan 1,6 mM. Hal ini sejalan pada Gambar 4.22 dimana terjadi kejenuhan pada konsentrasi tersebut. Hal ini mungkin dikarenakan adanya akumulasi dari asam benzoat dan intermedietnya yang terbentuk pada proses degradasi yang teradsorb kuat pada permukaan sehingga menutup sisi aktif dari katalis dan mengganggu proses penangkapan *photohole*. Adanya kenaikan kembali pada konsentrasi 1,1 mM kemungkinan sisi permukaan yang tertutupi oleh intermediet yang terbentuk aktif kembali seiring dengan berjalannya proses degradasi.

Pada Gambar 4.23 (B) terlihat linieritas yang hampir sama dengan glukosa, hal ini juga menunjukkan berlakunya hukum faraday pada sistem degradasi senyawa asam benzoat. Linieritas dari asam benzoat mencapai $R^2 = 0.941$.

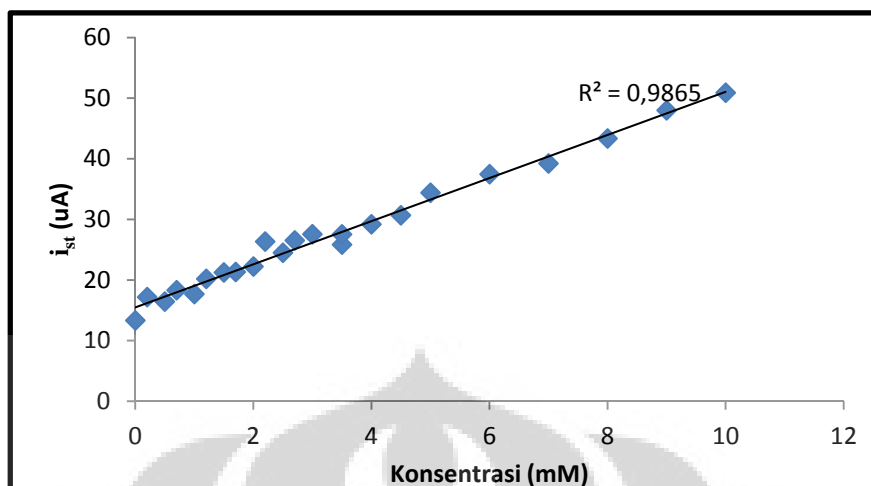
4.10.3 Metanol

Metanol merupakan senyawa uji paling sederhana yang digunakan pada penelitian ini. Metanol merupakan salah satu senyawa penangkap *photohole* yang baik (Jiang et al,2001).

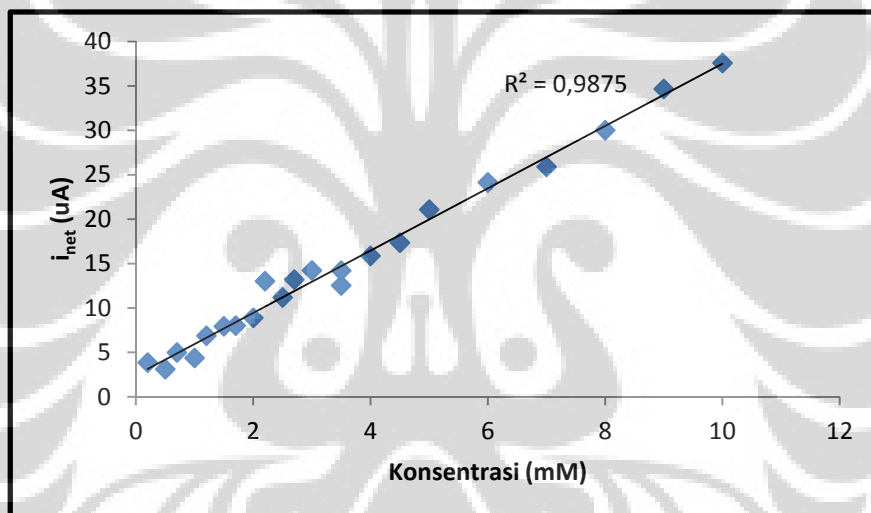


Gambar 4.24 Amperogram arus cahaya pada metanol

Terlihat pada Gambar 4.24 meningkatnya arus cahaya yang dihasilkan seiring dengan kenaikan konsentrasi dari metanol. Pada Gambar 4.24 terlihat, perbedaan karakteristik *initial photocurrent* yang dihasilkan pada perbedaan konsentrasi, hal ini kemungkinan terjadi perubahan pada sistem fotoelektrokatalis yang terjadi pada saat pengukuran.



Gambar 4.25 Kecenderungan kenaikan *steady state photocurrent* (i_{st}) seiring dengan konsentrasi.



Gambar.26 Linieritas arus bersih (i_{net}) terhadap konsentrasi

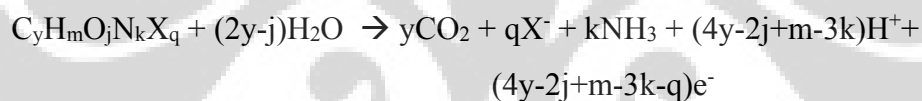
Pada Gambar 4.25 menunjukkan kecenderungan kenaikan *steady state photocurrent* terhadap kenaikan konsentrasi. Proses fotoelektrokatalis pada metanol kemungkinan besar sama dengan proses yang terjadi pada glukosa, terlihat respon arus yang tidak jauh berbeda dengan grafik serupa pada proses fotokatalitik glukosa. Mengingat keduanya merupakan adsorbat lemah dimana memiliki interaksi yang lemah dengan permukaan katalis. Terlihat pada kenaikan i_{net} seiring dengan bertambahnya konsentrasi glukosa memiliki linieritas yang baik dengan nilai $R^2 = 0.987$, besar kemungkinan dipengaruhi oleh proses

Universitas Indonesia

photodegradasi yang berlangsung pada metanol lebih relatif sederhana dibandingkan dengan glukosa yang memiliki rantai karbon yang lebih panjang. Dengan demikian dapat dikatakan bahwa sensor COD dengan tipe degradasi “*non exhaustive*” dapat mendegradasi secara baik pada senyawa adsorbat lemah seperti metanol dan glukosa.

4.11 Respon sensor COD terhadap seluruh senyawa uji, Tinjauan hubungan konsentrasi ekuivalen (C_{eq}) terhadap arus bersih (i_{net}).

Untuk melihat respon COD secara umum terhadap berbagai senyawa uji, diperlukan konsentrasi ekuivalen dari masing-masing senyawa uji yang menggambarkan elektron yang terlibat dalam proses degradasi secara sempurna pada senyawa uji. Jumlah elektron yang terlibat tergantung dari struktur senyawa organik yang didegradasi. Secara umum, senyawa organik yang mengalami degradasi sempurna akan memenuhi persamaan berikut ;

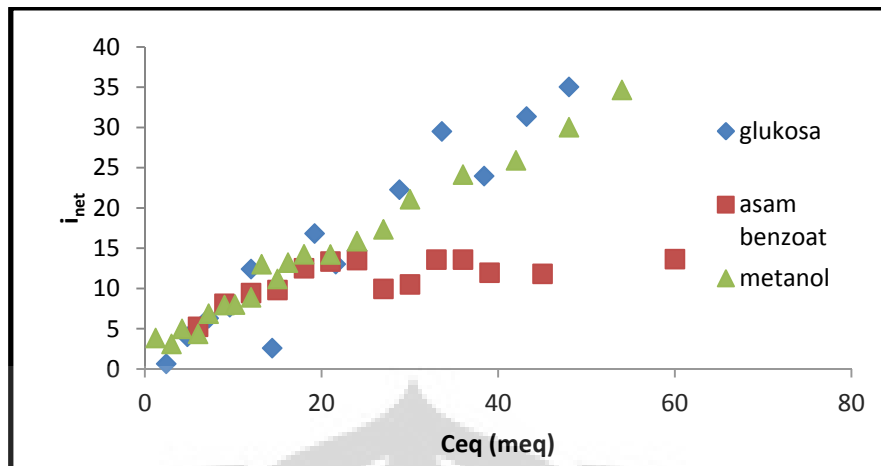


jumlah elektron yang ditransfer pada proses degradasi sempurna adalah :

$$n = 4y-2j+m-3k-q$$

sehingga hubungan antara konsentrasi dengan konsentrasi ekuivalen adalah

$$C_{eq} = nC = (4y-2j+m-3k-q) C$$

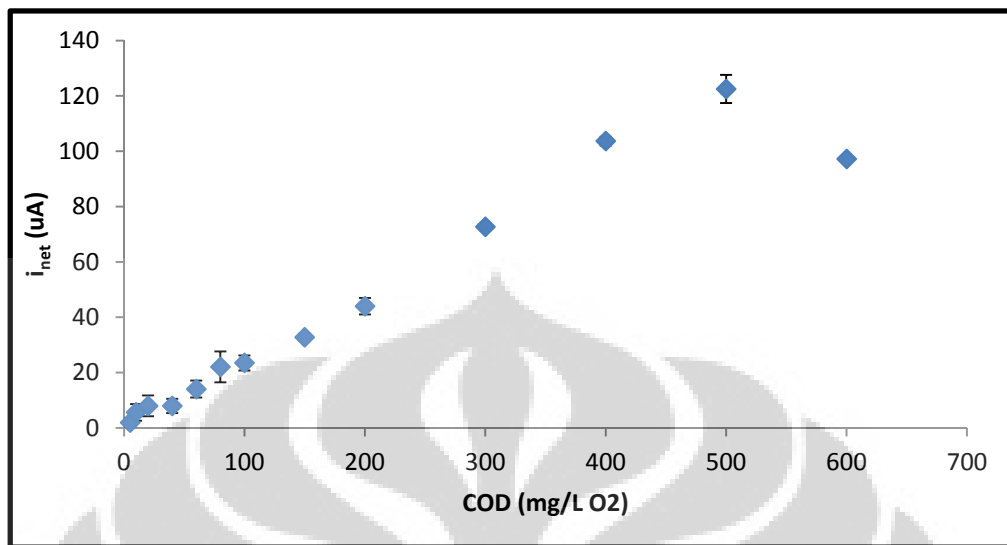


Gambar 4.27 Respon senyawa uji dibandingkan konsentrasi ekuivalen (C_{eq}) terhadap i_{net}

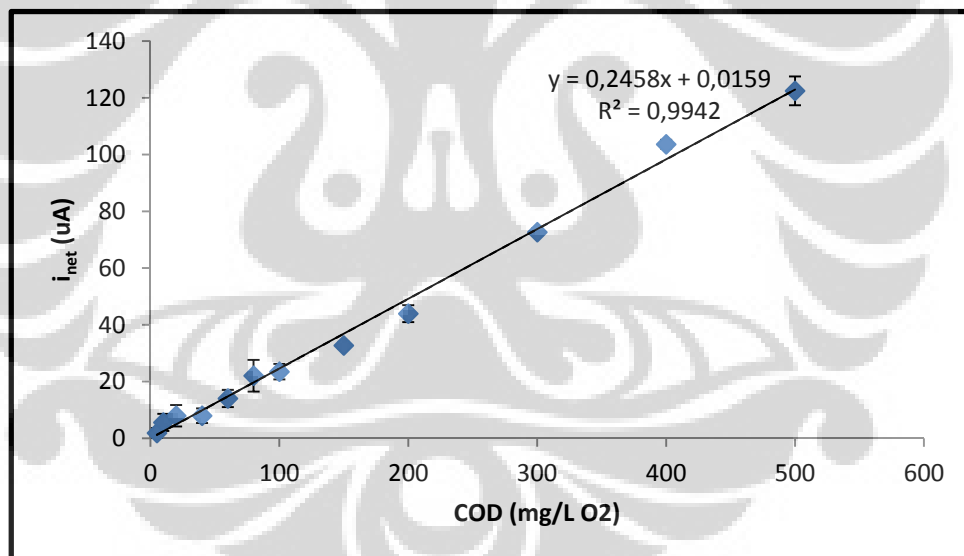
Terlihat pada Gambar 4.27 menunjukkan pada konsentrasi ekuivalen yang rendah, seluruh senyawa uji hampir memiliki slope yang hampir sama. Akan tetapi pada konsentrasi ekuivalen yang tinggi nampak terjadi perubahan slope pada masing-masing senyawa uji. Hal ini menunjukkan adanya pengaruh dari proses photodegradasi dari masing-masing senyawa uji. Menurut Jiang,D (2004), pada konsentrasi rendah proses photodegradasi hanya dipengaruhi proses penangkapan *photohole* pada permukaan katalis sedangkan pada konsentrasi tinggi struktur senyawa mempengaruhi proses photodegradasi dari senyawa tersebut. Pada konsentrasi ekuivalen tinggi di atas 30 meq, slope asam benzoat cenderung berada di bawah senyawa organik yang lain. Hal ini dimungkinkan karena asam benzoat memiliki struktur yang lebih kompleks dibanding senyawa organik yang lain sehingga lebih sukar didegradasi.

4.12 Linieritas COD terhadap arus bersih (i_{net})

Untuk menentukan batas linier yang dihasilkan pada sistem ini maka perlu dibuat kurva terhadap nilai COD dari salah satu senyawa uji yakni glukosa dimana diketahui nilainya secara pasti. Senyawa uji yang digunakan adalah glukosa dimana berdasarkan tinjauan terhadap konsentrasi ekuivalen memiliki linieritas yang baik.



Gambar 4.28 Hubungan i_{net} terhadap nilai COD



Gambar 4.29 Linieritas probe COD

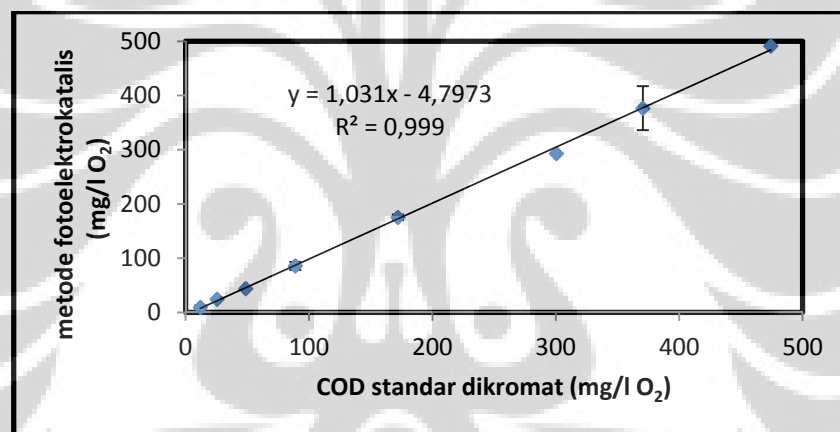
Berdasarkan Gambar 4.28 terlihat arus bersih (i_{net}) semakin naik seiring dengan meningkatnya nilai COD hal ini sejalan dengan penjelasan sebelumnya dimana laju degradasi senyawa organik semakin meningkat sejalan dengan meningkatnya konsentrasi senyawa organik dalam larutan yang menyebabkan naiknya *steady state photocurrent* (i_{st}). Akan tetapi ada kondisi jenuh dimana nilai

Universitas Indonesia

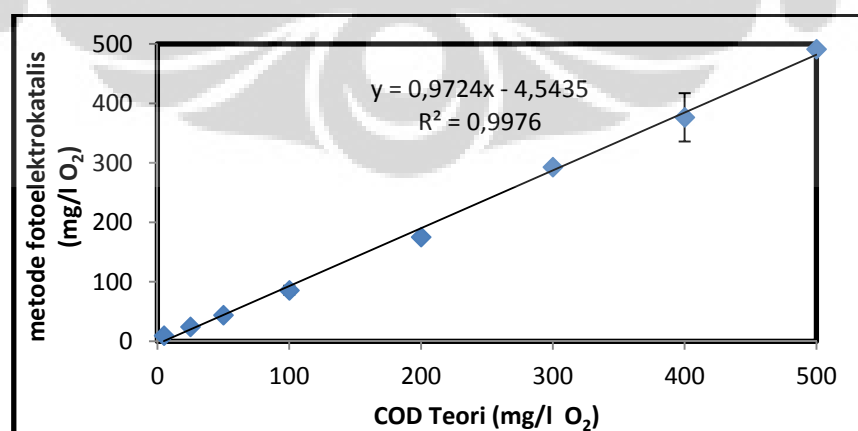
steady state photocurrent tidak akan naik, terlihat pada COD di atas 500 mg/l O₂ menurun. Sehingga daerah linier pada glukosa yang dihasilkan sistem ini hingga 500 mg/l O₂. Gambar 4.27 menunjukkan nilai R² yang mendekati nilai 1 yakni 0.994 dimana nilai ini cukup baik dalam proses analisa sampel. Hal ini juga menunjukkan terjadi kenaikan linieritas dari sistem yang sebelumnya yang hanya mencapai 150 mg/l O₂.

4.13 Perbandingan pengukuran COD dengan metode fotoelektrokatalisis dan metode standar terhadap sampel sintetis

Pengujian dilakukan terhadap sampel sintetis glukosa yang telah diketahui nilai COD teoritisnya. Nilai COD teoritis glukosa yang dipakai yakni 5, 25, 50, 100, 200, 300, 400, 500 mg/l O₂. Pengukuran dilakukan duplo untuk masing-masing metode.



Gambar 4.30 Hubungan antara metode dikromat dengan metode fotoelektrokatalisis terhadap sampel sintetis.



Gambar 4.31 Hubungan antara COD teoritis terhadap fotoelektrokatalisis

Terlihat pada Gambar 4.30 menunjukkan hubungan yang linier terhadap kedua metode yang dilakukan terhadap sampel sintetis. Koefisien korelasi Pearson digunakan untuk melihat seberapa besar korelasinya antara kedua metode. Berdasarkan data pada Gambar 4.30 terdapat hubungan korelasi positif yang kuat ($r = 0,99$, $P = 0,05$, $n=8$) antara metode fotoelektrokatalis terhadap metode standar dikromat. Selain itu dilakukan analisis variansi dimana menghasilkan simpangan baku ($S_{y/x}$) sebesar 6,02 dan diperoleh dengan batas kepercayaan 95 % untuk lereng dan titik potong adalah $b = 1,031 \pm 0,0294$ dan $a = -4.797 \pm 0,7007$. Dari data diatas jelas bahwa lereng dan titik potong hasil perhitungan tidak berbeda secara berarti dari nilai 'ideal' 1 dan 0, oleh karena itu tidak ada perbedaan sistem dalam analisa nilai COD antara metode fotoelektrokatalitik dengan metode standar dikromat. Berdasarkan Gambar 4.31 terlihat nilai pengukuran dengan metode fotoelektrokatalis terdapat rata-rata bias kesalahan terhadap nilai sebenarnya adalah 17,58 % sedangkan bias terhadap metode standar adalah 6,61 % .

BAB V

KESIMPULAN DAN SARAN

5.1 Kesimpulan

Dari hasil penelitian ini dapat diambil beberapa kesimpulan sebagai berikut :

1. COD probe untuk analisis kebutuhan oksigen kimiawi (*Chemical Oxygen Demand*) secara fotoelektrokatalisis telah berhasil dikembangkan dengan tipe degradasi “non exhaustive”, dimana nilai arus bersih (i_{net}) sebanding dengan kandungan zat organik dalam air dan dapat dikonversikan menjadi nilai COD.
2. Hasil optimalisasi terhadap beberapa sifat fisik yang mempengaruhi arus cahaya pada sistem fotoelektrokatalis yaitu :
 - Optimasi pada pelapisan TiO_2 dihasilkan pelapisan optimum yang memiliki kestabilan yang baik pada pelapisan 12 kali dengan tingkat pengisian TiO_2 sebesar $0,3165 \text{ mg/cm}^2$.
 - Optimasi terhadap bias potensial menghasilkan range bias potensial yang baik dalam pengambilan data arus cahaya yakni 300 mV hingga 500 mV yang dihasilkan pada penelitian ini.
 - Optimasi terhadap intensitas lampu yang maksimal pada reaktor ini adalah dengan nyala 7 lampu dengan daya masing-masing lampu 4 watt dengan intensitas 35 uW/cm^2 .
 - Optimasi terhadap pengaruh pH menghasilkan range pH dimana nilai arus cahaya yang stabil berada pada larutan yang memiliki range pH 5 hingga pH 9.
3. Respon uji senyawa organik terhadap hasil optimalisasi menunjukkan linieritas yang baik antara *steady state photocurrent* (i_{st}) terhadap konsentrasi .
4. Pada konsentrasi ekuivalen yang rendah, seluruh senyawa uji hampir memiliki slope yang hampir sama. Akan tetapi pada konsentrasi ekuivalen

yang tinggi nampak terjadi perubahan slope pada masing-masing senyawa uji

5. Probe COD yang dibuat pada sistem ini memiliki batas linieritas hingga 500 mg/l O₂, diatas konsentrasi tersebut hubungan sudah tidak linier bahkan menurun.
6. Metode fotoelektrokatalis terhadap metode standar dikromat memiliki korelasi positif yang sangat baik ($r = 0.99, p = 0.95, n = 8$) dan kedua metode tidak memiliki perbedaan sistem dalam analisa COD dengan simpangan baku ($S_{y/x}$) sebesar 6,02 dan diperoleh dengan batas kepercayaan 95 % untuk lereng dan titik potong adalah $b = 1,031 \pm 0,0294$ dan $a = -4.797 \pm 0,7007$.

5.2 Saran

Diperlukan metode pelapisan TiO₂ yang baik sehingga mendapatkan permukaan TiO₂ yang stabil dan tahan lama. Selain itu, sistem photoelektrokatalisis dengan tipe degradasi “non exhaustive” perlu diuji terhadap berbagai senyawa organik yang lain.

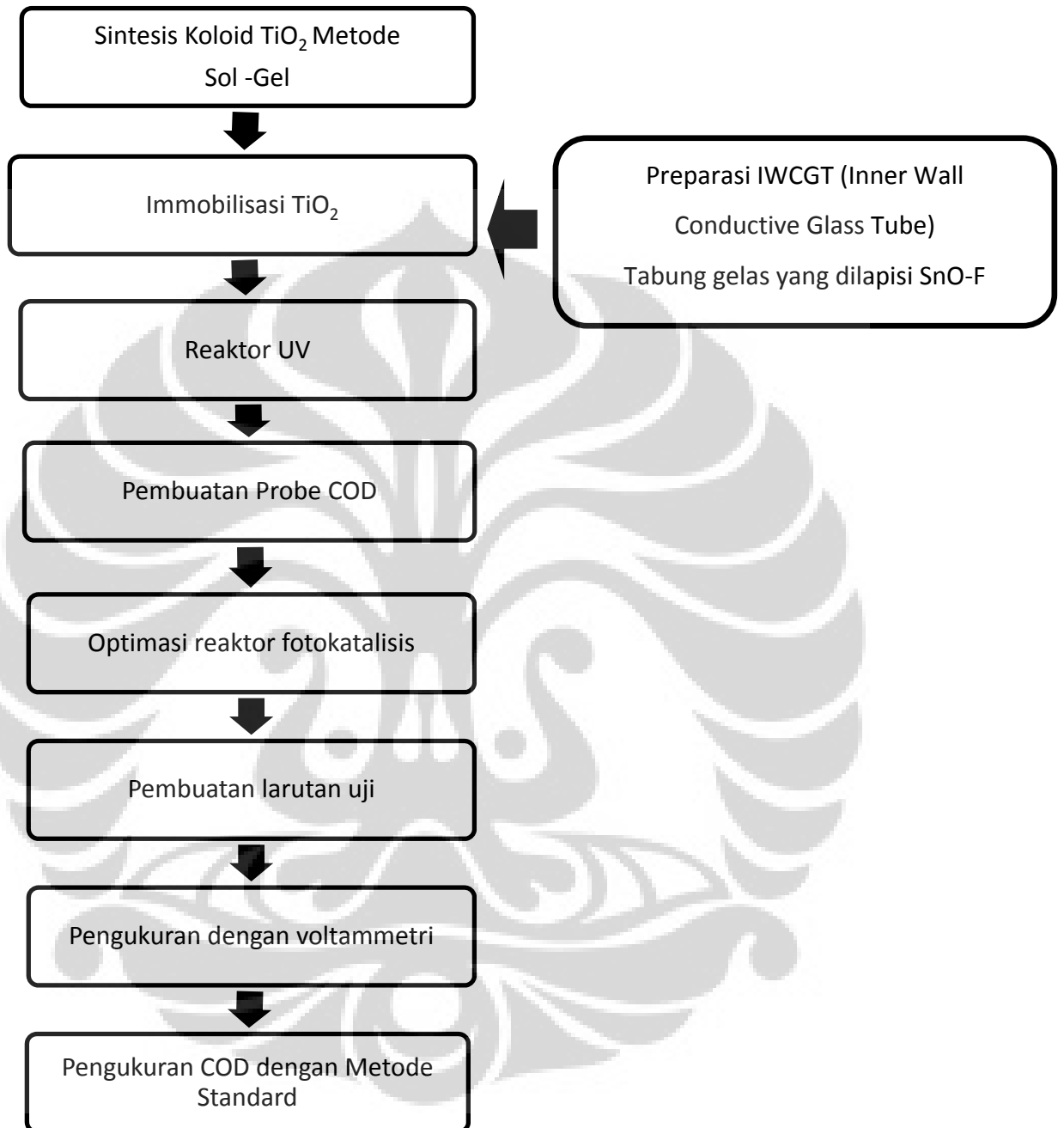
DAFTAR PUSTAKA

- Amemiya, sakae.(2007). mechanism of photocatalyst.three Bond technical news.Co.,Ltd.Japan.
- Bard, A, j.: Faulkner, L,R.(2001). Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications; 2nd ed.; John Wiley: New York.
- Bisquert,j. Lana,T. Salvador,P.(2005). Experimental Evidence of a UV Light-Induced Long –Range Electric Field in Nanostructured TiO₂ Thin Films in Contact with Aqueus Electrolytes.J.Phys. Chem.109,10355-10361
- Boyd, C.E. (1990). Water quality in ponds for aquaculture. Alabama Agricultural Experiment Station, Auburn University, Alabama. 482 p.
- Cao, Y., Zhang, X., Yang, W., Du, H., Bai, Y., Li, T., & Yao, J. (2000). A Bicomponent TiO₂/SnO₂ Particulate Film for Photocatalysis. *Chemistry of Materials*, 12(11), 3445-3448. doi:10.1021/cm0004432
- Chen Dingwang, Li Fengmei, and Ray, A.K.(2001) External and Internal Mass Transfer Effect on Photocatalytic Degradation, *Cat. Today*, 66, 475-485.
- Chen,J.,Zhang,J.,Xian,Y.,Ying, X.,Liu,M.,Jil, M. (2005). Preparation and Application of TiO₂ photocatalytic sensor for chemical oxygen demand determination in water research, *water reasearch* 39,2005,1340-1346.
- Febrian,M.,B. 2008.Pengembangan Sensor COD Berbasis Fotoelektrokatalisis Evaluasi Respon Terhadap Beberapa Surfaktan. Universitas Indonesia.
- Fujishima,A; Inoue,T; Honda,K.(1979). Competitive photoelectrochemical oxidation of reducing agents at the Titanium Oxide photoanode.J.Am.Chem.Soc.
- Gerishcher, H.(1993). Photoelectrochemical Catalysis of the Oxidation of Organic Molecules by Oxygen on Small Semiconductor Particles with TiO₂ as An Examples, *Electrochemica Acta*, 38
- Gunlazuardi, Jarnuzi dkk. (2009).Laporan Akhir Tahun Hibah Kompetisi Dikti : Inisiasi Penerapan Praktis Hasil Riset “TiO₂-Fotokatalis” . Departemen Kimia FMIPA UI.

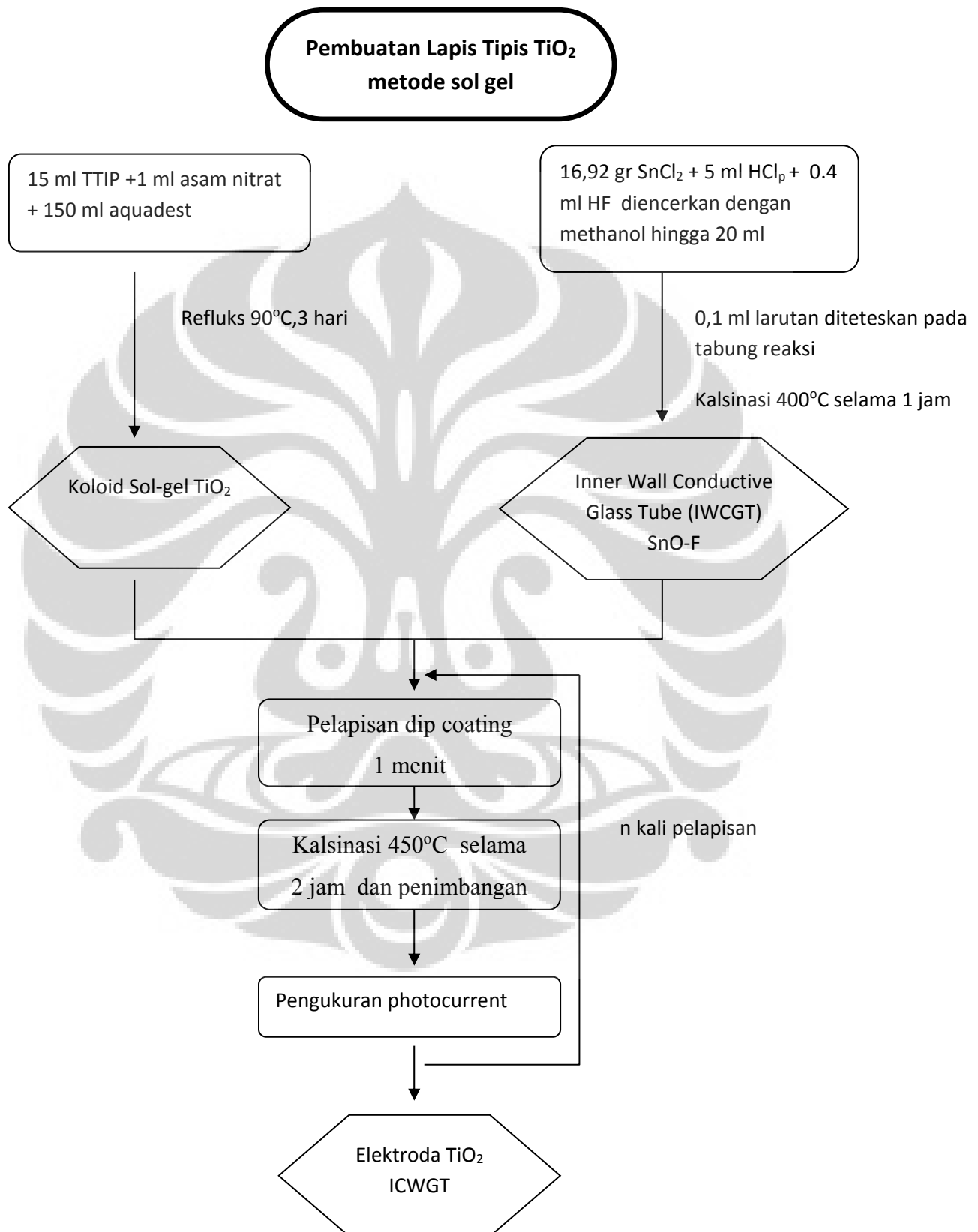
- Hoffmann, M. R., Martin, S. T., Choi, W., & Bahnemann, D. W. (1995). Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis. *Chemical Reviews*, 95(1), 69-96. doi:10.1021/cr00033a004
- Harper, J.C, Christensen, P.A, Egerton, T.A, Curtis, T.P, & Gunluardi, J., Effect of Catalyst Type on The Kinetics of Photoelectrochemical Desinfection of Water Inoculated with E. Coli, J. Applied Electrochem., 31, 2001, 623-628
- Jiang, D. (2004). Studies of Photocatalytic Processes at Nanoporous TiO₂ Film Electrode by Photoelectrochemical techniques and Development of a Novel Methodology for a Rapid Determination of Chemical Oxygen Demand, Griffith University.
- J. Proscia, R.G. Gordon. (1992). Thin Solid Films. 214
- K.L. Chopra, S. Major, D.K. Pandya, (1983). Thin Solid Films. 102 .
- Metcalf & Eddy, INC. (1991). Wastewater Engineering: treatment, disposal, reuse. 3rd ed. (Revised by: G. Tchobanoglous and F.L. Burton). McGraw-Hill, Inc. New York, Singapore. 1334 p.
- Muris. (2009). Pengembangan Sensor COD Berbasis Fotoelektrokatalisis Evaluasi Respon Terhadap Beberapa Senyawa Organik. Depok: Universitas Indonesia.
- Nurdin, M. (2008). Pengembangan Sistem Sensor Chemical Oxygen Demand Berbasis Elektrokatalisis Menggunakan Elektroda Berlapis Partikel Titanium Dioksida Berukuran Nano. Universitas Indonesia.
- Nazir, M. (2005). Metode Penelitian . Bogor: Ghalia Indonesia.
- O. Harizanov. A. Harizanova. (2000). Solar Energy Material & Solar cell. 63. 185- 195
- Reynoso Solano. (2009). Preparation and Characterization of SnO₂-F/TiO₂ Photoconductive Film by film pyrolysis. UNESP: Brazil. ICAM .
- Siegel, Del. (2009). Is there a relationship or isn't there relationship ?. 13 juni 2010. <http://www.giftf.uconn.edu/siegle/research/correlation.htm>
- Supriyono, (2007). Pengembangan COD (Chemical Oxygen Demand) Probe Berbasis Fotoelektrokatalisis. Depok: Universitas Indonesia.

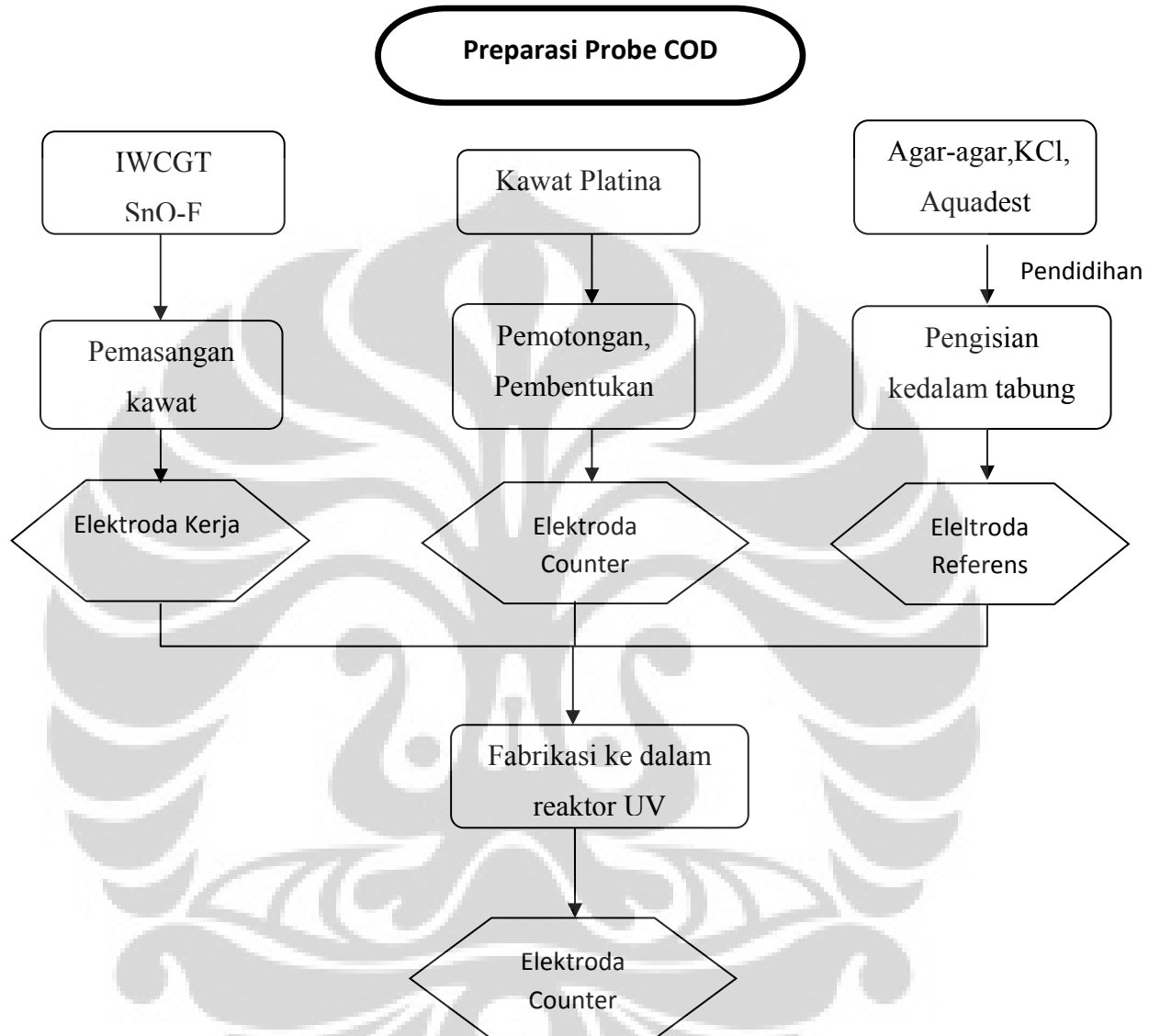
- Terzian,R & Serpon.(1998). Heterogenze Photocatalyzed Oxidation of Cresote component : mineralization of Xylenols by illuminated TiO₂ in Oxygenated Aqoeous Media, J Photochem, Photobiol, A: Chemistry.,89, 163-175
- Umaly, R.C. & Ma L.A. Cuvin. (1988). Limnology: Laboratory and field guide, Physico-chemical factors, Biological factors. National Book Store,
- Zhang, S., Li, L., & Zhao, H. (2009). A Portable Photoelectrochemical Probe for Rapid Determination of Chemical Oxygen Demand in Wastewaters. *Environmental Science & Technology*, 43(20), 7810-7815. doi:10.1021/es901320a



Lampiran 1 Diagram alir penelitian

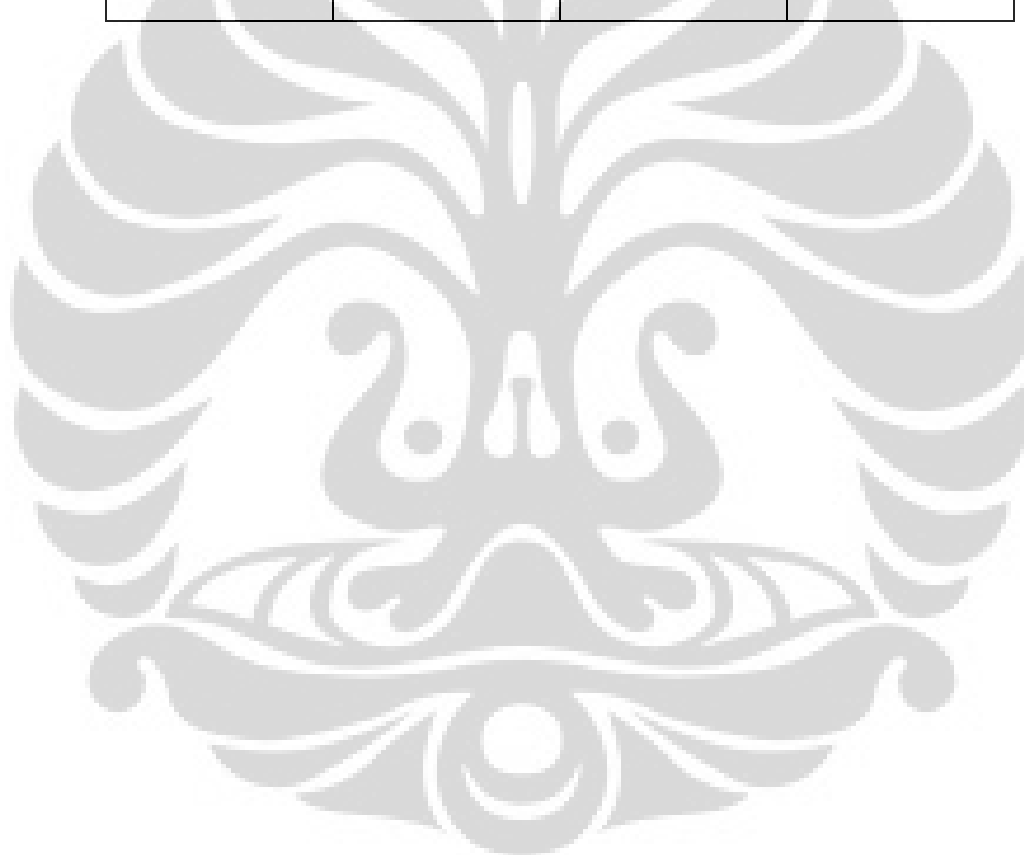
Lampiran 2. Diagram alir pembuatan lapisan tipis TiO₂



Lampiran 3. Preparasi Probe COD

Lampiran 4. Tabel hubungan bias potensial terhadap arus bersih

| Bias potensial (mV) | I_{st} glukosa (uA) | I_{st} elektrolite (uA) | I_{net} (uA) |
|--------------------------------|--|--|---------------------------------|
| 0 | 145.59 | 87.79 | 57.79 |
| 100 | 158.35 | 82.42 | 75.93 |
| 200 | 165.41 | 83.42 | 81.99 |
| 300 | 181.92 | 96.00 | 85.93 |
| 400 | 191.06 | 105.67 | 85.39 |
| 500 | 200.78 | 111.87 | 88.91 |



Lampiran 5 Hasil pengukuran metode standard

Perhitungan nilai COD standard adalah :

$$\text{COD (mg O}_2\text{/l)} = (\text{Kb}-\text{Kc}) \times \text{N} \times 8 \times 1000/\text{Vsampel}$$

Keterangan :

Kb : Konsentrasi Blanko (ml)

Kc : Konsentrasi sampel (ml)

N : Normalitas FAS

| 5 ppm | Kb | Kc | N | eO2 | Vsampel | F | COD |
|------------------|-------|-------|--------|-----|---------|------|-------|
| 1 | 15.00 | 14.85 | 0.023 | 8 | 2.5 | 1000 | 11.04 |
| 2 | 15.10 | 14.9 | 0.02 | 8 | 2.5 | 1000 | 12.80 |
| Rata-rata | 15.05 | 14.88 | 0.0215 | 8 | 2.5 | 1000 | 11.90 |

| 25 ppm | Kb | Kc | N | eO2 | Vsampel | F | COD |
|------------------|-------|-------|--------|-----|---------|------|-------|
| 1 | 15.00 | 14.7 | 0.023 | 8 | 2.5 | 1000 | 22.08 |
| 2 | 15.10 | 14.65 | 0.02 | 8 | 2.5 | 1000 | 28.80 |
| Rata-rata | 15.05 | 14.68 | 0.0215 | 8 | 2.5 | 1000 | 25.44 |

| 50 ppm | Kb | Kc | N | eO2 | Vsampel | F | COD |
|------------------|-------|-------|--------|-----|---------|------|-------|
| 1 | 15.00 | 14.2 | 0.023 | 8 | 2.5 | 1000 | 58.88 |
| 2 | 15.10 | 14.5 | 0.02 | 8 | 2.5 | 1000 | 38.40 |
| Rata-rata | 15.05 | 14.35 | 0.0215 | 8 | 2.5 | 1000 | 48.64 |

| 100 ppm | Kb | Kc | N | eO2 | Vsampel | F | COD |
|------------------|-------|-------|--------|-----|---------|------|-------|
| 1 | 15.00 | 13.8 | 0.023 | 8 | 2.5 | 1000 | 88.32 |
| 2 | 15.10 | 13.7 | 0.02 | 8 | 2.5 | 1000 | 89.60 |
| Rata-rata | 15.05 | 13.75 | 0.0215 | 8 | 2.5 | 1000 | 88.96 |

| 200 ppm | Kb | Kc | N | eO2 | Vsampel | F | COD |
|------------------|-------|-------|--------|-----|---------|------|-----|
| 1 | 15.00 | 12.5 | 0.023 | 8 | 2.5 | 1000 | 184 |
| 2 | 15.10 | 12.6 | 0.02 | 8 | 2.5 | 1000 | 160 |
| Rata-rata | 15.05 | 12.55 | 0.0215 | 8 | 2.5 | 1000 | 172 |

Universitas Indonesia

Lanjutan...

| 300 ppm | Kb | Kc | N | eO2 | Vsampel | F | COD |
|------------------|-------|-------|--------|-----|---------|------|--------|
| 1 | 15.00 | 10.4 | 0.023 | 8 | 2.5 | 1000 | 338.56 |
| 2 | 15.10 | 11 | 0.02 | 8 | 2.5 | 1000 | 262.40 |
| Rata-rata | 15.05 | 10.70 | 0.0215 | 8 | 2.5 | 1000 | 300.48 |

| 400 ppm | Kb | Kc | N | eO2 | Vsampel | F | COD |
|------------------|-------|------|--------|-----|---------|------|--------|
| 1 | 15.00 | 9.8 | 0.023 | 8 | 2.5 | 1000 | 382.72 |
| 2 | 15.10 | 9.5 | 0.02 | 8 | 2.5 | 1000 | 358.40 |
| Rata-rata | 15.05 | 9.65 | 0.0215 | 8 | 2.5 | 1000 | 370.56 |

| 500 ppm | Kb | Kc | N | eO2 | Vsampel | F | COD |
|------------------|-------|------|--------|-----|---------|------|--------|
| 1 | 15.00 | 8.2 | 0.023 | 8 | 2.5 | 1000 | 500.48 |
| 2 | 15.10 | 8.1 | 0.02 | 8 | 2.5 | 1000 | 448.00 |
| Rata-rata | 15.05 | 8.15 | 0.0215 | 8 | 2.5 | 1000 | 474.24 |

Lampiran 6 Pengukuran COD dengan metode fotoelektrokatalisis (PeCOD)

Perhitungan COD dilakukan dengan menggunakan persamaan kalibrasi dari glukosa :

$$y = 0.245x + 0.015$$

dimana

y : Inet

X: Konsentrasi COD

| 5 ppm | | 25 ppm | | 50 ppm | | 100 ppm | |
|------------------|-------|------------------|-------|------------------|-------|------------------|-------|
| Inet | COD | Inet | COD | Inet | COD | Inet | COD |
| 1.48 | 5.96 | 6.08 | 24.77 | 10.63 | 43.32 | 19.20 | 78.34 |
| 3.21 | 13.05 | 5.94 | 24.17 | 11.00 | 44.82 | 22.86 | 93.27 |
| mean | 9.51 | mean | 24.47 | mean | 44.07 | mean | 85.80 |
| Stdev | 5.02 | Stdev | 0.43 | Stdev | 1.06 | Stdev | 10.56 |
| Error bar | 3.55 | Error bar | 0.30 | Error bar | 0.75 | Error bar | 7.47 |

| 200 ppm | | 300 ppm | | 400 ppm | | 500 ppm | |
|------------------|--------|------------------|--------|------------------|--------|------------------|--------|
| Inet | COD | Inet | COD | Inet | COD | Inet | COD |
| 41.68 | 170.04 | 71.53 | 291.91 | 82.34 | 336.03 | 120.07 | 490.04 |
| 44.22 | 180.42 | 72.07 | 294.12 | 102.25 | 417.28 | 120.70 | 492.58 |
| mean | 175.23 | mean | 293.01 | mean | 376.66 | mean | 491.31 |
| Stdev | 7.34 | Stdev | 1.56 | Stdev | 57.45 | Stdev | 1.79 |
| Error bar | 5.19 | Error bar | 1.11 | Error bar | 40.62 | Error bar | 1.27 |

Lampiran 7 Korelasi koefisien Pearson (r)

Untuk mengetahui korelasi dari antara metode fotoelektrokatalis terhadap metode standard dikromat.

Ho : Tidak ada korelasi antara metode fotoelektrokatalis terhadap metode standard dikromat

H1 : Ada korelasi antara metode fotoelektrokatalis terhadap metode standard dikromat

$$r = \frac{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})(Y_i - \bar{Y})}{\sqrt{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2} \sqrt{\sum_{i=1}^n (Y_i - \bar{Y})^2}}$$

| No | Metode dikromat (X) | X-X _{rata2} | (X-X _{rata2}) ² | Metode Fotoelektrokatalisis (Y) | Y-Y _{rata2} | (Y-Y _{rata2}) ² | (X-X _{rata2})x (Y-Y _{rata2}) |
|----|---------------------|----------------------|--------------------------------------|---------------------------------|----------------------|--------------------------------------|--|
| 1 | 11.92 | -174.61 | 30488.65 | 9.51 | -178.00 | 31685.10 | 31081.12 |
| 2 | 25.44 | -161.09 | 25949.99 | 24.47 | -163.04 | 26581.96 | 26264.08 |
| 3 | 48.64 | -137.89 | 19013.65 | 44.07 | -143.44 | 20574.72 | 19778.79 |
| 4 | 88.96 | -97.57 | 9519.90 | 85.80 | -101.71 | 10344.50 | 9923.64 |
| 5 | 172.00 | -14.53 | 211.12 | 175.23 | -12.28 | 150.73 | 178.39 |
| 6 | 300.48 | 113.95 | 12984.60 | 293.01 | 105.50 | 11130.65 | 12021.94 |
| 7 | 370.56 | 184.03 | 33867.04 | 376.66 | 189.15 | 35776.16 | 34808.52 |
| 8 | 474.24 | 287.71 | 82777.04 | 491.31 | 303.80 | 92293.08 | 87405.66 |
| | | jumlah | 214812.01 | | jumlah | 228536.91 | 221462.13 |

$$r = \frac{221462,13}{\sqrt{214812,01} \sqrt{228536,91}}$$

$$r = 0,99$$

$$N = 8 \quad df = N-2 = 8-2 = 6$$

$$r_{\text{tabel}} = 0,707 \quad P = 0.05 \text{ (tingkat kepercayaan 95 \%)}$$

dimana

$r < r_{\text{tabel}}$ hipotesis nul (Ho) ditolak

kesimpulan : Ada korelasi positif yang sangat baik antara metode fotoelektrokatalis dan metode standar dikromat.

lampiran 8 Perhitungan jumlah photon

Intensitas lampu UV (I_0) dengan intensitas I_0 35 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$ dengan panjang gelombang 365 nm

luas permukaan 9.1638 cm^2

$$\begin{aligned} P \text{ (daya)} &= \text{luas permukaan} \times I_0 \\ &= 9.1638 \text{ cm}^2 \times 35 \text{ } \mu\text{W}/\text{cm}^2 \\ &= 320,73 \cdot 10^{-6} \text{ watt} \end{aligned}$$

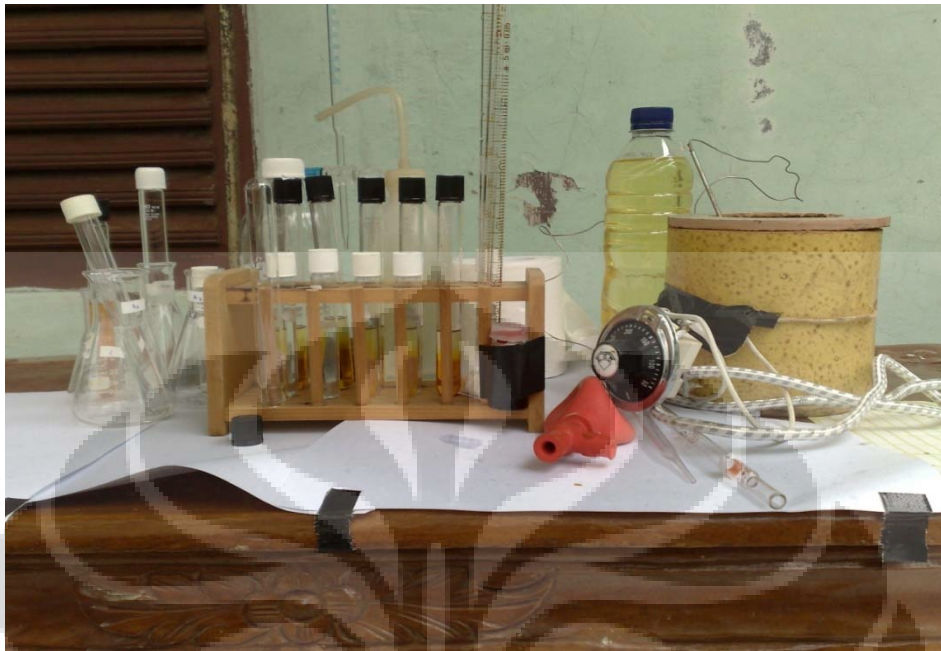
$$\begin{aligned} \text{Jumlah mol foton /detik} &= \frac{P \cdot \lambda}{6,02 \cdot 10^{23} \cdot hc} \\ &= \frac{320,733 \cdot 10^{-6} \cdot 365 \cdot 10^{-9}}{6,02 \cdot 10^{23} \cdot 6,625 \cdot 10^{-34} \cdot 3 \cdot 10^8} \\ &= 978,43 \cdot 10^{-12} \text{ mol foton/detik} \\ &= 0,978 \cdot 10^{-9} \text{ mol foton/ detik} \end{aligned}$$

Jadi 1 lampu menyumbangkan foton setiap detiknya sebesar $0,978 \cdot 10^{-8}$ mol foton. Intensitas maksimum yang digunakan adalah 7 lampu sehingga total menyumbangkan foton setiap detiknya ($7 \times 0,978 \cdot 10^{-8}$) sebesar 4,89 nmol foton.

Lampiran 9 Perhitungan bias kesalahan

| COD teoritis | Metode standard | Bias dengan COD teoritis (%) | Metode Fotoelektrokatalis | Bias dengan COD teoritis (%) | Bias antara metode fotoelektrokatalis dengan metode standard (%) |
|--------------|------------------|------------------------------|---------------------------|------------------------------|--|
| 5 | 11.92 | 138.4 | 9.51 | 90.14 | 25.38 |
| 25 | 25.44 | 1.76 | 24.47 | 2.12 | 3.96 |
| 50 | 48.64 | 2.72 | 44.07 | 11.86 | 10.37 |
| 100 | 88.96 | 11.04 | 85.80 | 14.20 | 3.68 |
| 200 | 172 | 14 | 175.23 | 12.38 | 1.84 |
| 300 | 300.48 | 0.16 | 293.01 | 2.33 | 2.55 |
| 400 | 370.56 | 7.36 | 376.66 | 5.84 | 1.62 |
| 500 | 474.24 | 5.152 | 491.31 | 1.74 | 3.47 |
| | Rata-rata | 22.574 | rata-rata | 17.58 | 6.61 |

Lampiran 10 Reaktor COD metode dikromat



Lampiran 11 Analisis Variansi

| X_i | X_i^2 | Y_i | \hat{Y}_i | $ y_i - \hat{y}_i $ | $(y_i - \hat{y}_i)^2$ | $X_i - X_{rata2}$ | $(X_i - X_{rata2})^2$ |
|--------|-----------|--------|-------------|---------------------|-----------------------|-------------------|-----------------------|
| 11.92 | 142.09 | 9.51 | 7.49 | 2.01 | 4.06 | -174.61 | 30488.65 |
| 25.44 | 647.19 | 24.47 | 21.43 | 3.04 | 9.23 | -161.09 | 25949.99 |
| 48.64 | 2365.85 | 44.07 | 45.35 | 1.28 | 1.64 | -137.89 | 19013.65 |
| 88.96 | 7913.88 | 85.80 | 86.92 | 1.12 | 1.25 | -97.57 | 9519.90 |
| 172 | 29584.00 | 175.23 | 172.54 | 2.70 | 7.28 | -14.53 | 211.12 |
| 300.48 | 90288.23 | 293.01 | 305.00 | 11.99 | 143.66 | 113.95 | 12984.60 |
| 370.56 | 137314.71 | 376.66 | 377.25 | 0.59 | 0.35 | 184.03 | 33867.04 |
| 474.24 | 224903.58 | 491.31 | 484.14 | 7.16 | 51.31 | 287.71 | 82777.04 |

$$S_{x/y} = \left\{ \frac{\sum (y_i - \hat{y}_i)^2}{n-2} \right\}^2 = 6,02$$

$$S_b = \frac{S_{x/y}}{\{n \sum (X_i - X_{rata2})^2\}^{1/2}} = 0,012$$

$$S_a = S_{x/y} \left\{ \frac{\sum X_i^2}{n \sum (X_i - X_{rata2})^2} \right\}^2 = 0,286$$

Batas kepercayaan 95 % , t = 2,45

$$a = -4,797 \pm t \cdot S_a = -4,797 \pm 2,45 \cdot 0,286 = -4,797 \pm 0,7007$$

$$b = 1,031 \pm t \cdot S_b = 1,031 \pm 2,45 \cdot 0,012 = 1,031 \pm 0,0294$$