

**DEGRADASI CONGO RED SECARA FOTOKATALITIK
MENGUNAKAN LAPISAN TIPIS TiO₂ YANG DIIMOBILISASI DENGAN
METODA SOL-GEL PADA DINDING BAGIAN DALAM KOLOM
TABUNG GELAS**

Tesis Magister Ilmu Kimia

Oleh:

**SITI NURJANNA
0606001916**



**PROGRAM STUDI MAGISTER ILMU KIMIA
PROGRAM PASCASARJANA
FAKULTAS MATEMATIKA DAN ILMU PENGETAHUAN ALAM
UNIVERSITAS INDONESIA
2008**

**DEGRADASI CONGO RED SECARA FOTOKATALITIK
MENGUNAKAN LAPISAN TIPIS TiO₂ YANG DIIMOBILISASI DENGAN
METODA SOL-GEL PADA DINDING BAGIAN DALAM KOLOM
TABUNG GELAS**

**Tesis diajukan sebagai salah satu syarat
untuk memperoleh gelar Master Sains**

Oleh:

**SITI NURJANNA
0606001916**



**DEPOK
2008**

LEMBAR PENGESAHAN

Tesis ini telah disetujui oleh :

Dr. Jarnuzi Gunlazuardi
Pembimbing I

Prof. Dr. Endang Asijati W. M.Sc
Ketua Penguji

Dr. Widayanti Wibowo
Penguji I

Dr. Emil Budianto
Penguji II

Dr. Iwandini Tribidasari A.
Penguji III

Mengetahui :

**Program Studi Magister Ilmu Kimia
Program Pascasarjana FMIPA-UI
Ketua,**

Dr. Jarnuzi Gunlazuardi
NIP. 131625268

ABSTRAK

DEGRADASI *CONGO RED* SECARA FOTOKATALITIK MENGUNAKAN LAPISAN TIPIS TiO₂ YANG DIIMOBILISASI DENGAN METODA SOL-GEL PADA DINDING BAGIAN DALAM KOLOM TABUNG GELAS

SITI NURJANNA, NMP 0606001916

66 halaman + xiv + 44 pustaka + 14 lampiran

Telah dilakukan degradasi *Congo Red* dalam air melalui proses fotokatalisis menggunakan TiO₂ yang diimobilisasi dengan metoda sol-gel pada dinding bagian dalam kolom tabung gelas. Katalis TiO₂ dibuat dari prekursor Titanium tetra isopropoksida (TTIP) dengan metoda sol-gel yang dikalsinasi pada suhu 400 °C. Karakterisasi TiO₂ dengan XRD menunjukkan bahwa kristal TiO₂ mempunyai struktur *anatase*, dengan ukuran partikel TiO₂ sekitar 8,99 nm. Tabung gelas yang telah dilapisi TiO₂ bagian dinding dalamnya dirangkai dalam sistem reaktor fotokatalisis. Rangkaian instrumen ini terdiri dari satu unit reaktor sistem *batch* yang terdiri dari lampu UV 22 watt (*black light*). Sistem reaktor dilengkapi dengan *aerator* yang bertujuan meningkatkan transfer massa dan ketersediaan oksigen larutan sampel dalam tabung gelas sehingga diharapkan dapat meningkatkan proses fotodegradasi. Absorpsi foton oleh TiO₂ akan menghasilkan pasangan elektron dan *hole* positif pada permukaan yang kontak dengan larutan, dan memicu reaksi degradasi zat organik yang terdapat dalam larutan. Dalam penelitian ini dipelajari pengaruh jumlah lapisan TiO₂, konsentrasi awal *Congo Red*, nilai pH dan nilai daya hantar listrik serta keberadaan senyawa intermediet dengan HPLC. Pengamatan yang dilakukan adalah perubahan spektrum serapan dari puncak serapan spesifik pada spektra serapan larutan *Congo Red* sebelum dan sesudah iradiasi menggunakan spektrofotometer UV-Vis. Terjadinya degradasi *Congo Red* ditunjukkan dengan adanya penurunan konsentrasi larutan, penurunan nilai pH, kenaikan nilai daya hantar listrik dan terbentuknya asam oksalat sebagai senyawa intermediet. Sebagai

kontrol percobaan, dilakukan iradiasi sinar UV tanpa TiO_2 dan menggunakan TiO_2 tanpa sinar UV. Hasil dari kedua kontrol percobaan ini tidak menunjukkan berkurangnya konsentrasi *Congo Red* secara signifikan. Dari hasil uji optimasi reaktor diperoleh jumlah lapisan optimum sebanyak delapan lapis TiO_2 . Laju degradasi *Congo Red* meningkat dengan semakin tingginya konsentrasi awal sampai batas konsentrasi optimum pada 50 ppm dengan persentase degradasi mencapai 99,0%. Dari hasil perhitungan kinetika Langmuir-Hinshelwood diperoleh tetapan laju reaksi, k_r sebesar 1,311ppm/menit dan tetapan adsorpsi, K sebesar 0,043/ppm. Efisiensi reaktor sebagai nilai *quantum yield* adalah 77%. Produk senyawa intermediet yang terbentuk hasil degradasi *Congo Red* berupa asam oksalat yang ditandai adanya penurunan kadar asam oksalat selama iradiasi 11,5 jam.

Kata kunci : Congo Red, Degradasi, Fotokatalitik, Imobilisasi, TiO_2

ABSTRACT

PHOTOCATALYTIC DEGRADATION OF CONGO RED EMPLOYING TiO₂ FILM IMMOBILIZED ON TO INNER WALL OF A GLASS COLUMN TUBE THROUGH A SOL-GEL METHOD

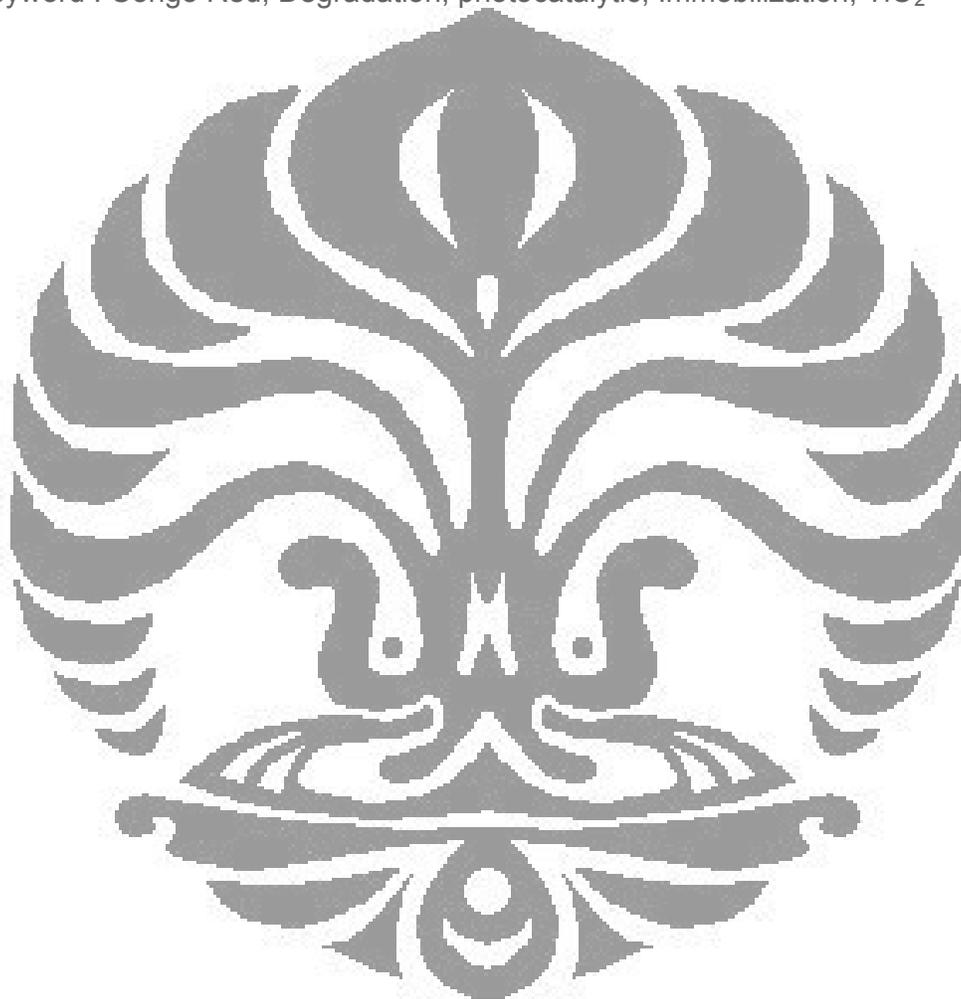
SITI NURJANNA, NPM 0606001916

66 pages + xiv + 44 references + 14 appendices

Photocatalytic degradation of Congo Red in water was conducted in a reactor which consist of immobilized TiO₂ film coated on to inner wall of glass column tube (IWGCT-TiO₂). The TiO₂ film was prepared, from titanium tetra isopropoxide (TTIP) as a precursor, by a sol-gel method and calcination at 400 °C. The resulted TiO₂ was characterized by mean of UV-Vis spectrometry, XRD and SEM. It was observed that the film has a specific UV-Vis absorption started at 390 nm (that can be attributed to band gap of anatase), unique diffraction intensity at 2θ 25° (attributed to anatase), approximately 8.99 nm crystalite size (predicted from a Scherrer equation), and showed a good coverage on the glass substrate. The IWGCT-TiO₂ then was arranged in a batch reactor system where a 22 watt black UV light was used as the light source and equipped with an aerator to enhance mass transfer and oxygen availability. Upon UV-Vis light illumination, TiO₂ surface will generate electron and positive hole that subsequently initiate degradation reaction of organic chemical in adjacent solution. Series investigation on photo catalytic degradation of Congo Red solution during this research revealed that thickness of TiO₂ film resulted from eight times coating give an optimum performance. Optimum photo catalytic degradation rate of Congo Red solution was observed at 50 ppm (initial concentration), where almost 99.0% of Congo Red disappeared during 240 minutes treatment. Langmuir-Hinshelwood kinetic evaluation reveal that typical reaction rate constant, k_r is 1,311 ppm/minute and adsorption constant, k_f is 0,043/ppm were obtained. As for the present experimental setting, the reactor efficiency evaluation give a quantum yield value, of approximately 77%, for a 11.5 hours reaction time. It was observed during 11.5 hours photo catalytic degradation of Congo Red

there were an occurrence of intermediate simple organic compounds (e.g. oxalic acid and others) before a complete mineralization occurred. Control experiments (the present of UV light but without TiO₂ and the present of TiO₂ but without light) were conducted for each of all experimental setting and indicated no significant degradation of Congo Red.

Keyword : Congo Red, Degradation, photocatalytic, Immobilization, TiO₂



KATA PENGANTAR

Dengan mengucapkan rasa syukur kehadiran Allah SWT yang telah memberikan taufik dan hidayah-Nya sehingga penulis dapat menyelesaikan penelitian dan menyusun tesis ini hingga selesai. Tesis yang penulis susun berjudul **Degradasi Congo Red Secara Fotokatalitik Menggunakan Lapisan Tipis TiO₂ yang Diimobilisasi dengan Metoda Sol-Gel pada Dinding Bagian Dalam Kolom Tabung Gelas** sebagai syarat menempuh ujian akhir Pascasarjana di Departemen Kimia Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam Universitas Indonesia.

Selesainya penelitian ini tentu tidak lepas dari dukungan dan bantuan berbagai pihak, sehingga pada kesempatan ini penulis mengucapkan rasa hormat dan terima kasih yang sebesar-besarnya kepada:

1. Departemen Perindustrian RI yang telah memberikan kesempatan kepada penulis untuk melaksanakan jenjang pendidikan Pascasarjana 2006 serta dukungan dana pendidikan.
2. Proyek Hibah Penelitian Tim Pascasarjana (HPTP – DIKTI) yang telah membantu mendanai penelitian ini hingga selesai.
3. Dr. Jarnuzi Gunlazuardi selaku Dosen Pembimbing yang telah banyak memberikan bimbingan dan petunjuk selama penulis melakukan penelitian hingga selesainya dalam penyusunan tesis ini.
4. Prof. Dr. Endang Asijati W, M.Sc, Dr. Emil Budiarto, Dr. Widayanti Wibowo, dan Dr. Ivandini Tribidasari A., selaku dosen-dosen penguji

yang telah memeriksa dan menyumbangkan pikiran dalam penyusunan tesis ini.

5. Dra.Sih Parmawati,MM selaku Kepala Sekolah Menengah Teknologi Industri terima kasih atas kepercayaan yang diberikan kepada kami untuk mengikuti Program Magister Ilmu Kimia di UI dan keluarga Besar SMTI Pontianak.
6. Bapak Hedi Surahman, M.Si yang telah meluangkan waktu untuk berdiskusi dan memberikan saran sehingga penulis dapat menyelesaikan penelitian ini.
7. Pimpinan Program Studi Magister Ilmu Kimia beserta seluruh Staf Dosen Dan Staf Karyawan di Departemen Kimia Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam Universitas Indonesia.
8. Prof. Dr. Usman Sumo Friend Tambunan selaku Dosen Pembimbing Akademik (PA) terimakasih atas bimbingan akademiknya selama ini.
9. Departemen Metalurgi, Fakultas Teknik Universitas Indonesia terimakasih atas fasilitas dalam pengukuran SEM-EDX.
10. Bapak Drs. Sunardi, M.Si selaku Kepala laboratorium Instrumen Kimia terimakasih dengan penggunaan alat Spektro UV-Vis dan HPLC.
11. Ibu Helmiyati, M.Si dan Ibu Maulidiyah, M.Si yang sedang melakukan penelitian dan rekan seperjuangan TiO₂ (Pak Nurdin M.Sc, pak Hardeli, pak Cholik, pak Mulhaq, pak Supri, dan mbak Marisa) yang selalu bertukar pikiran dalam menyelesaikan permasalahan TiO₂.
12. Staf Laboratorium Kimia (mbak Ina, mbak cucu, mbak Ema) dan lab Afiliasi (Mas Rasid, mas Puji, mas Yuda dkk)

13. Rekan sesama S2 (mbak Yus, Yuni, Cucu, Isti, Rahmi, Husni, ibu Darlina, ibu Baroroh, pak Wawan dan pak Gaos) dan rekan S1 (mas Iman, mas Risky dan mbak Aminah) terimakasih atas bantuannya.
14. Ayah (alm) dan Ibunda tersayang serta saudara-saudaraku (mbak Widya, mas Yudo, mas Wiro dan adik Hatta (alm)) yang telah memberikan dukungan moril yang tiada henti-hentinya.
15. Bapak dan Ibunda Soeratro beserta keluarga besarnya terimakasih atas dukungan moril yang selama ini diberikan kepada penulis.
16. Suami tercinta Joko Susanto, S.Psi yang selalu memotivasi dan memberikan dukungan moril dan putraku tersayang Rahmat Tiko Oktavian yang selalu memberikan keceriaan.
15. Semua pihak yang tidak dapat kami sebutkan satu per satu yang telah membantu hingga selesainya penulisan tesis ini semoga Allah SWT selalu mencatat amal kebajikannya dan mendapatkan pahala, amin.

Penulis sangat menyadari bahwa dalam penyusunan tesis ini masih banyak kekurangan dan jauh dari kesempurnaan. Oleh karena itu penulis mengharapkan adanya kritik dan saran yang bersifat membangun demi keberhasilan dan kesempurnaan penelitian yang dilakukan.

Akhir kata semoga tesis ini dapat bermanfaat kepada siapa saja yang membutuhkan dan para pembaca pada umumnya. Mudah-mudahan tesis dapat menambah wawasan dan khasanah tentang dunia TiO_2 .

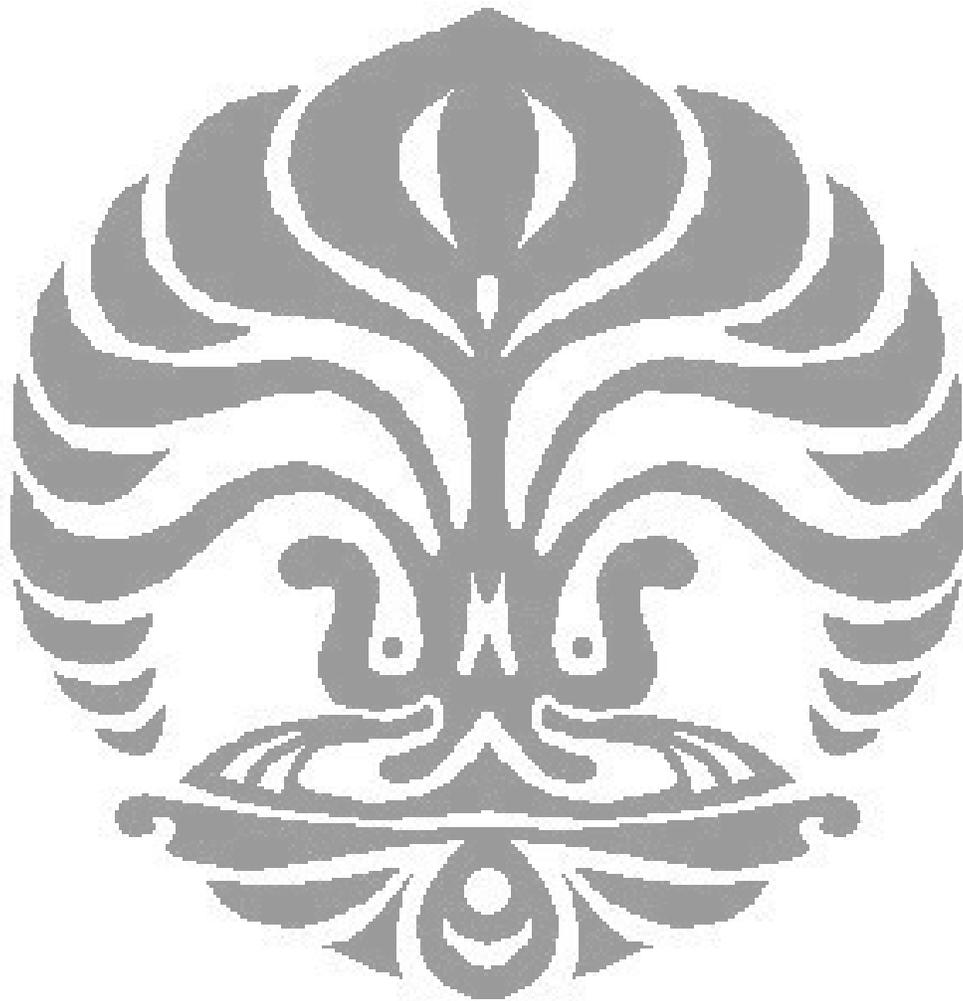
Depok, April 2008
Penulis

DAFTAR ISI

KATA PENGANTAR	i
ABSTRAK.....	iv
DAFTAR ISI.....	viii
DAFTAR GAMBAR.....	xi
DAFTAR TABEL.....	xiii
DAFTAR LAMPIRAN.....	xiv
BAB I. PENDAHULUAN.....	1
BAB II. TINJAUAN PUSTAKA.....	7
2.1. Zat Warna Organik.....	7
2.2. Senyawa Azo Congo Red.....	10
2.3. Proses Fotokimia Pada Senyawa Organik.....	11
2.3.1 Fotolisis.....	11
2.3.2 Fotokatalisis.....	14
2.4. Semikonduktor.....	15
2.5. Semikonduktor TiO ₂	17
2.6. Struktur Kristal TiO ₂	18
2.7. Mekanisme Fotokatalis TiO ₂	21
2.8. Quantum Yield.....	25
BAB III. METODE PENELITIAN.....	27
3.1. Bahan dan Peralatan Penelitian	27
3.1.1. Bahan.....	27
3.1.2. Peralatan.....	27

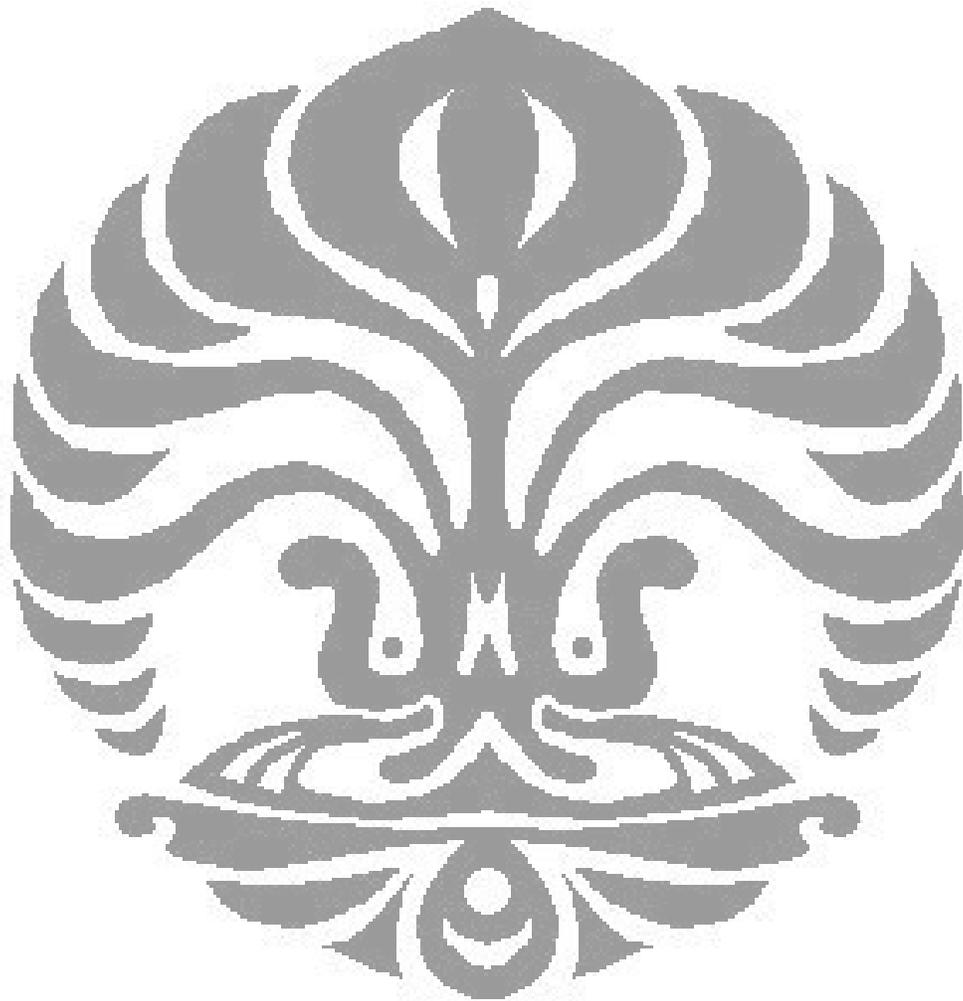
3.2. Metode Penelitian.....	27
3.2.1. Penyiapan Reaktor Fotokatalisis.....	27
3.2.2. Pembuatan TiO ₂ dengan Metode Sol-Gel.....	29
3.2.3. Immobilisasi TiO ₂ pada Dinding Tabung Gelas.....	29
3.2.4. Karakterisasi katalis TiO ₂	30
3.2.5. Pengujian Aktivitas Reaktor Fotokatalitik	30
3.2.5.1. Penentuan Optimasi Jumlah Lapisan TiO ₂	30
3.2.5.2. Penentuan Pengaruh Konsentrasi Awal.....	31
3.2.5.3. Penentuan Senyawa Intermediet.....	31
3.2.6. Analisis Larutan Untuk Penentuan Senyawa	
Intermediet.....	31
3.2.6.1. Penentuan pH dan Daya Hantar Listrik.....	31
3.2.6.2. Analisis Senyawa Intermediet Hasil	
Degradasi <i>Congo red</i> dengan HPLC.....	32
BAB IV. HASIL DAN PEMBAHASAN.....	33
4.1. Karakterisasi Katalis TiO ₂	33
4.1.1. Karakterisasi TiO ₂ dengan SEM-EDX.....	33
4.1.2. Karakterisasi TiO ₂ dengan Foto SEM.....	35
4.1.3. Karakterisasi TiO ₂ dengan XRD.....	36
4.1.4. Karakterisasi TiO ₂ dengan spektrofotometer UV-Vis...37	
4.1.5. Karakterisasi TiO ₂ Secara Gravimetri	38
4.2. Uji Kinerja Reaktor Fotokatalitik	40
4.2.1. Optimasi Jumlah Lapisan TiO ₂	40
4.2.2. Pengaruh Konsentrasi Awal.....	44

4.2.3. Uji Kinerja Reaktor terhadap Degradasi <i>Congo Red</i> ...	47
4.3. Penentuan Senyawa Intermediet	49
4.3.1. Pengukuran Konsentrasi Hasil Degradasi <i>Congo Red</i> .	50
4.3.2. Pegukuran Nilai pH.....	52
4.3.3. Pegukuran Nilai Daya hantar Listrik	54
4.3.4. Analisis Senyawa Intermediet Hasil Degradasi <i>Congo Red</i> dengan HPLC.....	56
4.4. Mekanisme Reaksi Penguraian Zat Warna <i>Congo Red</i>	60
4.5. <i>Quantum Yield</i>	64
BAB V. KESIMPULAN DAN SARAN.....	65
5.1. Kesimpulan.....	65
5.2. Saran.....	66
DAFTAR PUSTAKA.....	67
LAMPIRAN.....	71



DAFTAR TABEL

	Halaman
Tabel 2.1. Data Warna pada Spektrum Sinar Tampak.....	7
Tabel 2.2. Macam Gugus kromofor dan jenis ikatannya.....	8
Tabel 2.3. Perbandingan sifat TiO ₂ jenis <i>rutile</i> dan <i>anatase</i>	21
Tabel 2.4. Tahapan mekanisme fotokatalisis semikonduktor TiO ₂	22
Tabel 4.1. Kadar unsur penyusun bagian dalam kolom tabung gelas dengan katalis TiO ₂	34
Tabel 4.2. Nilai d (A) hasil pengukuran dan kartu interpretasi data Kristal TiO ₂	37
Tabel 4.3. Hubungan antara ketebalan lapisan TiO ₂ dengan tingkat pengisian TiO ₂	39



DAFTAR GAMBAR

Gambar 2.1.	Struktur kimia zat warna (<i>azo</i>) <i>Congo Red</i>	11
Gambar 2.2.	Proses awal terjadinya fotokatalisis.....	14
Gambar 2.3.	Energi celah, pita-pita valensi (bawah), pita konduksi (atas), dan potensial redoks dari berbagai semikonduktor.....	17
Gambar 2.4.	Struktur Kristal TiO_2 jenis <i>rutile</i> , <i>anatase</i> dan <i>brookite</i>	19
Gambar 2.5.	Diagram energi untuk TiO_2 dan hubungannya dengan potensial redoks	20
Gambar 2.6.	Tahapan utama mekanisme fotokatalis	21
Gambar 3.1.	Instrumentasi Reaktor Fotokatalitik	28
Gambar 3.2.	Susunan skematik reaktor fotokatalitik dengan lapisan tipis TiO_2 pada bagian dalam dinding tabung gelas.....	28
Gambar 4.1.	Alat coating sebagai perlakuan pendahuluan (a), dan Peralatan SEM-EDX (b).....	33
Gambar 4.2.	Hasil pengukuran lapisan tipis TiO_2 yang diimmobilisasi pada permukaan bagian dalam kolom tabung gelas dengan alat SEM-EDX.....	34
Gambar 4.3.	Foto SEM permukaan lapisan TiO_2 (a) dan ketebalan lapisan TiO_2 pada dinding dalam tabung gelas (b).....	35
Gambar 4.4.	Hasil analisis katalis TiO_2 metode sol-gel dengan alat XRD.....	36
Gambar 4.5.	Serapan lapisan tipis TiO_2 yang terimmobilisasi pada dinding dalam tabung gelas dengan alat spektrofotometer UV-Vis.....	38
Gambar 4.6.	Sepuluh tabung gelas yang telah diimmobilisasi dengan lapisan tipis TiO_2	40
Gambar 4.7.	Spektrum serapan pada <i>Congo Red</i> pada konsentrasi 10 ppm dengan delapan lapisan TiO_2	41
Gambar 4.8.	Grafik penurunan konsentrasi <i>Congo Red</i> per satuan waktu untuk setiap jumlah lapisan TiO_2	42

Gambar 4.9. Kurva Optimasi jumlah lapisan TiO ₂ pada tabung gelas...	43
Gambar 4.10. Grafik penurunan konsentrasi <i>Congo Red</i> dengan variasi waktu 15menit.....	44
Gambar 4.11. Hubungan antara konsentrasi awal dengan laju degradasi <i>Congo Red</i>	45
Gambar 4.12. Hubungan antara invers laju reaksi dengan 1/[C _o].....	46
Gambar 4.13. Hasil degradasi <i>Congo Red</i> yang diiradiasi sinar UV Dengan TiO ₂ selama 240 menit.....	47
Gambar 4.14. Spektrum absorpsi <i>Congo Red</i> konsentrasi 40 ppm menggunakan sinar UV dengan TiO ₂	48
Gambar 4.15. Spektrum absorpsi <i>Congo Red</i> konsentrasi 40 ppm, (a) Diiradiasi UV tanpa TiO ₂ dan (b) TiO ₂ tanpa sinar UV.....	49
Gambar 4.16. Grafik penurunan konsentrasi hasil degarasi <i>Congo Red</i>	50
Gambar 4.17. Grafik % Degradasi <i>Congo Red</i> terhadap waktu (Co:40 ppm variasi waktu 15 menit).....	51
Gambar 4.18. Perubahan pH larutan selama iradiasi larutan <i>Congo Red</i>	52
Gambar 4.19. Nilai daya hantar listrik larutan selama iradiasi larutan <i>Congo Red</i>	55
Gambar 4.20. Grafik standar larutan asam oksalat dan <i>Congo Red</i>	57
Gambar 4.21. Kromatogram campuran Larutan standar asam oksalat, <i>Congo Red</i> pada konsentrasi masing-masing 15 ppm, volume injeksi : 20 µL, kecepatan alir 1 mL/menit.....	57
Gambar 4.22. Kromatogram larutan <i>Congo Red</i> hasil degradasi secara Fotokatalitik pada konsentrasi 50 ppm.....	59
Gambar 4.23. Degradasi <i>Congo Red</i> secara fotokatalitik dan pembentukan senyawa intermediet.....	61
Gambar 4.24. Prediksi alur mekanisme reaksi pembentukan Benzena hasil degradasi zat warna Azo oleh radikal hidroksil melalui mekanisme radikal dan mekanisme ionik.....	62
Gambar 4.25. Mekanisme reaksi pembentukan asam oksalat dari benzena oleh radikal hidroksil.....	63

BAB I

PENDAHULUAN

Perkembangan industri di dunia, khususnya industri tekstil yang menggunakan berbagai senyawa organik sudah sangat pesat. Hal tersebut memberi konsekuensi adanya dampak pencemaran lingkungan yang semakin luas. Pencemaran dapat mengubah sifat-sifat fisika dari air seperti kekeruhan, bau, kenaikan temperatur, pH dan warna. Hasil buangan limbah industri tekstil dapat merusak air permukaan dan air tanah yang digunakan untuk keperluan hidup manusia. Pembuangan limbah cair industri tekstil yang mengandung zat warna berasal dari proses pencelupan dan pencetakan dapat meracuni biota air dan merusak estetika badan air¹. Diperkirakan sekitar 10 -15 % zat warna terbuang selama proses dan dilepaskan sebagai limbah buangan.

Salah satu zat warna yang banyak digunakan dalam industri tekstil adalah kelompok zat warna Azo. Apabila badan air tercemar zat warna Azo maka dapat menghalangi masuknya sinar matahari pada badan air sehingga akan mempengaruhi proses fotosintesis, akibatnya kadar oksigen dalam badan air menjadi berkurang. Zat warna Azo dapat bersifat karsinogenik dan bersifat resisten terhadap degradasi aerob. Sedangkan pada keadaan anaerob, zat warna Azo dapat direduksi menghasilkan senyawa amina aromatik yang bersifat karsinogen. Untuk meminimalkan dampak negatif akibat buangan limbah industri tekstil perlu dilakukan

usaha yang serius dalam mengembangkan metode pengolahan air limbah agar buangnya menjadi lebih ramah lingkungan.

Secara umum untuk mengatasi pencemaran limbah dapat dilakukan dengan cara melakukan oksidasi kimia, pengolahan secara biologis dan adsorpsi karbon aktif. Oksidasi secara kimia tidak dapat memineralisasi semua zat organik dan hanya sesuai digunakan untuk menghilangkan polutan dengan konsentrasi tinggi. Pengolahan secara biologis dapat dilakukan secara aerobik dan anaerobik tetapi memerlukan waktu yang panjang, karena penggunaan mikroorganisme memiliki kelemahan yakni kecepatan reaksinya sangat lambat dan pengontrolan suhu dan pH sangat sulit. Sedangkan metode adsorpsi karbon aktif hanya melibatkan adsorpsi polutan tanpa terjadinya dekomposisi sehingga masih tetap menimbulkan masalah baru. Oleh karena itu diperlukan metode alternatif pengolahan limbah yang lebih efektif dan efisien dalam menangani masalah limbah.

Penelitian baru-baru ini menunjukkan bahwa proses oksidasi lanjut seperti sonikasi, radiasi ionisasi, kombinasi UV dan ozon atau *hydrogen peroxide* dengan fotokatalitik menggunakan TiO_2 mampu merusak polutan yang persisten di lingkungan, karena sistem oksidasi lanjut ini mampu menghasilkan spesies oksidator kuat, yaitu radikal $\cdot\text{OH}^{2-5}$. Permukaan titanium dioksida (TiO_2) yang diiridasi dengan sinar UV akan menghasilkan spesi radikal hidroksil yang akan mendegradasi senyawa organik menjadi produk akhir yang tidak berbahaya.

Semikonduktor titanium dioksida (TiO_2) sebagai fotokatalis telah banyak digunakan karena kereaktifan katalis yang tinggi. Material ini bersifat inert secara kimia maupun biologi, oksidasi lengkap polutan hanya dalam waktu beberapa jam saja, bersifat non toksik, tanpa adanya produk polisiklik, tidak mahal dan oksidasi polutan dalam tingkat ppb. Metode fotokatalitik menggunakan TiO_2 sangat menjanjikan untuk pengolahan air limbah karena memberikan keuntungan antara lain reaksi menghasilkan produk mineral yang tidak berbahaya dan prosesnya dapat diatur dengan mudah serta dapat menggunakan energi sinar matahari sebagai sumber sinar UV untuk diterapkan pada pengolahan limbah dan air minum^{6,7}.

Titanium dioksida (TiO_2) bila diiridiasi dengan sinar UV dengan panjang gelombang (λ) ≤ 415 nm yang berenergi sama atau lebih besar dari energi celah pita 3,2 eV maka akan terjadi pemisahan muatan (*fotoeksitasi*) dalam matrik kristal TiO_2 . Elektron akan tereksitasi ke pita konduksi (CB) meninggalkan lubang positif (h^+) pada pita valensi (VB). Lubang positif yang terbentuk bereaksi dengan air atau ion OH^- menghasilkan radikal hidroksil ($\cdot\text{OH}$). Radikal hidroksil adalah spesi yang sangat reaktif mendegradasi molekul-molekul organik menjadi CO_2 dan H_2O serta ion-ion halida jika molekul organik mengandung halogen.

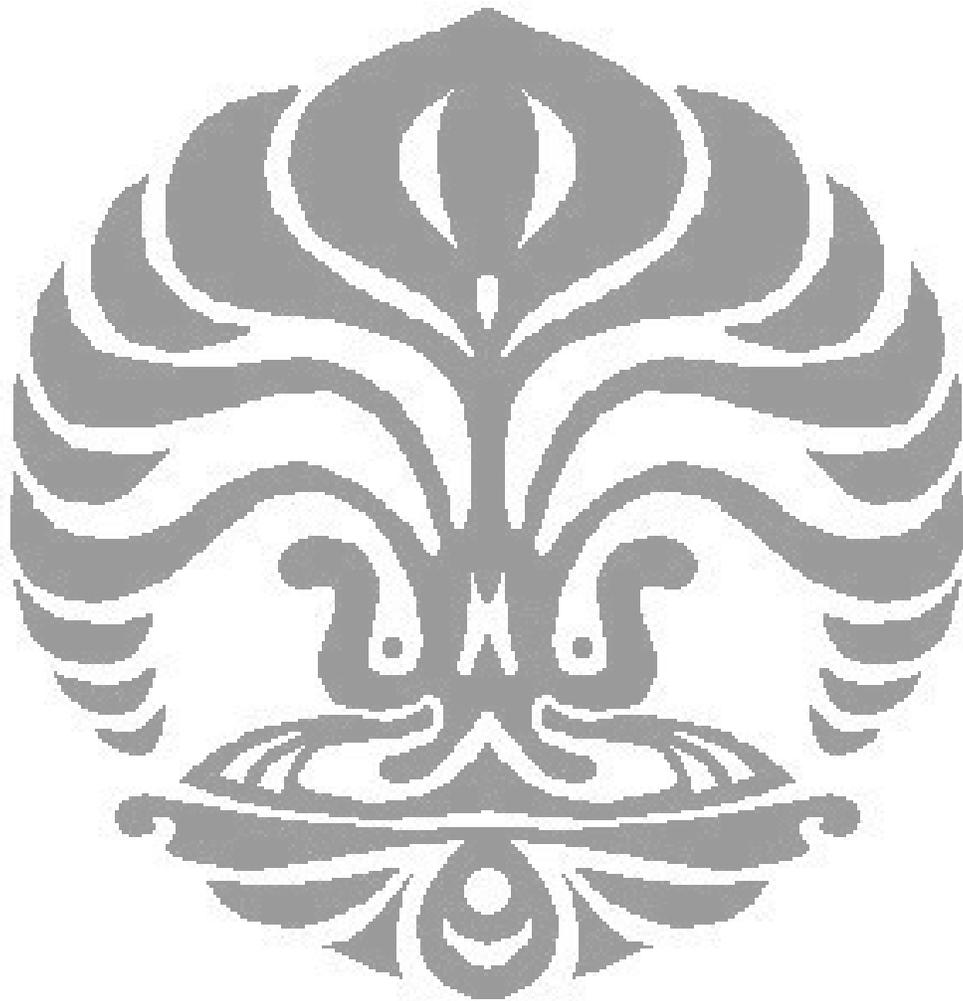
Oksidasi terhadap senyawa organik ini bersifat tidak selektif^{8,9,10}. Titanium dioksida sebagai fotokatalitik telah diajukan untuk memecahkan berbagai masalah lingkungan dan senyawa ini sangat berguna untuk mengeliminasi mikroorganisme seperti bakteri dan virus, untuk mengontrol bau, dan mendegrasi polutan-polutan organik seperti kelompok zat warna Azo¹¹.

Pada perkembangan penelitian awal TiO_2 digunakan sebagai fotokatalisis dalam sistem suspensi dengan partikel katalis yang sangat halus. Proses katalisis yang dihasilkan tidak dibatasi oleh transfer massa karena jarak difusi molekul organik dengan permukaan katalis sangat kecil. Tetapi ada beberapa kelemahan yang dilaporkan jika digunakan untuk aplikasi pengolahan limbah dalam skala besar yaitu: untuk memisahkan partikel TiO_2 dari larutan setelah digunakan, dibutuhkan biaya mahal dan waktu yang lama, serta adsorpsi spesi organik terlarut yang kuat oleh TiO_2 mengakibatkan daya tembus sinar UV menjadi sedikit. Tetapi sekarang banyak peneliti telah mencoba mengurangi masalah tersebut dengan menggunakan TiO_2 yang diimmobilisasikan pada beberapa material pendukung diantaranya plat titanium, silika dan fiber glass¹²⁻¹⁵.

Dalam penelitian ini dipelajari degradasi fotokatalitik terhadap zat warna (Azo) *Congo Red* menggunakan lapisan tipis TiO_2 yang diimmobilisasi pada dinding dalam tabung gelas. Reaktor dilengkapi dengan lampu UV (*black light*) dengan sistem reaktor *batch*. Pengamatan dilakukan untuk mengetahui pengaruh konsentrasi awal, perubahan nilai daya hantar listrik, nilai pH, dan terbentuknya senyawa intermediet yang dihubungkan dengan waktu penyinaran selama terjadinya proses degradasi zat *Congo Red*. Metode fotokatalitik menggunakan TiO_2 bisa menjadi metode alternatif pengolahan limbah yang lebih efektif dan efisien dalam menangani masalah limbah dan sangat menjanjikan untuk pengolahan air limbah karena memberikan keuntungan antara lain reaksi

yang menghasilkan produk mineral yang tidak berbahaya dan prosesnya dapat diatur dengan mudah.

Tujuan penelitian yang akan dilakukan adalah mempelajari degradasi fotokatalitik terhadap zat warna *Azo Congo Red* menggunakan TiO_2 yang diimmobilisasi pada dinding bagian dalam kolom tabung gelas dengan metode sol-gel. Dari hasil yang diperoleh diharapkan dapat diketahui efisiensi reaktor fotokatalitik dengan sistem *batch* yang dibubling udara dari *aerator* sehingga dapat digunakan untuk mendegradasi zat warna *Azo Congo Red* menjadi produk akhir yang tidak berbahaya. Untuk selanjutnya dapat dikembangkan sebagai metode alternatif pengolahan limbah yang lebih efektif. Tahapan pelaksanaan penelitian ini meliputi : karakterisasi lapisan TiO_2 , optimasi jumlah lapisan TiO_2 , pengaruh konsentrasi awal, perubahan nilai pH, nilai DHL, dan penentuan senyawa intermediet yang terbentuk selama proses degradasi berlangsung.



BAB II

TINJAUAN PUSTAKA

2.1 Zat Warna Organik

Proses timbulnya warna adalah akibat adanya absorpsi radiasi elektromagnetik pada panjang gelombang tertentu pada spektrum sinar tampak oleh suatu zat. Warna disebabkan oleh kemampuan mata manusia untuk dapat mendeteksi sebagian dari radiasi elektromagnetik yaitu pada panjang gelombang 400-700 nm, karenanya rentang panjang gelombang ini disebut daerah panjang gelombang sinar tampak.

Sedangkan gelombang elektromagnetik di luar panjang gelombang sinar tampak, seperti ultraviolet atau infra merah tidak dapat direspon oleh mata. Warna yang terpancar dan terlihat oleh mata bukan warna yang diserap tetapi warna komplemen yang dipantulkan¹⁶.

Spektrum sinar tampak dengan panjang gelombang, warna yang diserap dan warna komplemennya dapat dilihat dalam tabel dibawah ini :

Tabel 2.1 Data Warna pada Spektrum Sinar Tampak¹⁶

Panjang Gelombang(λ)	Warna	Warna Komplemen
350 - 424	Ungu	Hijau - Kuning
424 - 491	Biru	Kuning
491 - 570	Hijau	Merah
570 - 585	Kuning	Biru
585 - 647	Jingga	Hijau - Biru
647 - 700	Merah	Hijau

Senyawa organik dengan sistem ikatan rangkap terkonjugasi dapat menyerap warna pada panjang gelombang tertentu karena adanya transisi elektron. Makin panjang konjugasi rantai karbon maka makin kecil energi yang dibutuhkan untuk meloncatkan elektron, dan panjang gelombang penyerapan cahaya makin besar (pergeseran batokromik). Pergeseran batokromik juga terjadi apabila senyawa organik mengandung gugus ausokrom yang terikat pada suatu gugus kromofor yang akan mempertinggi intensitas penyerapan^{17,18}.

Pada tahun 1876 Witt menyatakan bahwa molekul zat warna organik merupakan gabungan dari senyawa organik tidak jenuh, kromofor sebagai pembawa warna dan ausokrom sebagai pengikat antara warna dan serat¹⁹. Ciri umum gugus kromofor adalah memiliki ikatan tidak jenuh yang dapat mengalami transisi elektron $\pi \rightarrow \pi^*$ dan $n \rightarrow \pi^*$. Beberapa contoh gugus yang termasuk dalam gugus kromofor dapat dilihat dari ketidakjenuhan ikatannya pada tabel di bawah ini.

Tabel 2.2 Macam Gugus kromofor dan jenis ikatannya

No	Macam Gugus kromofor	Jenis Ikatan
1	Gugus azo	-N = N-
2	Gugus nitroso	-NO
3	Gugus nitro	-NO ₂
4	Gugus karbonil	-C = O
5	Gugus etilena	>C= C<

Gugus kromofor merupakan gugus yang tidak berwarna dan dapat menjadi berwarna apabila terikat pada sistem ikatan rangkap terkonjugasi¹⁹. Molekul yang mengandung gugus kromofor dan sistem ikatan rangkap terkonjugasi disebut kromogen. Kromogen bukanlah merupakan suatu zat warna dan untuk mengubahnya menjadi zat warna harus ditambahkan gugus lain, yang disebut gugus auksokrom. Gugus auksokrom ini berfungsi mengaktifkan kerja kromofor dan memberikan daya ikat terhadap serat yang diwarnainya.

Gugus auksokrom dapat digolongkan menjadi 2 yaitu :

1. Golongan kation : $-\text{NHCH}_3$; $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$; $-\text{NH}_2$
2. Golongan anion : $-\text{SO}_3\text{H}$; $-\text{COOH}$; $-\text{OH}$

Berdasarkan sifat kelarutannya, zat warna digolongkan sebagai berikut:

a) Zat warna larut dalam air

Zat warna ini terdiri dari satu atau lebih gugus berbentuk garam umumnya asam sulfonat (contohnya zat warna asam, zat warna reaktif, zat warna direct atau langsung) atau gugus pembentuk garamnya basa amonium.

b) Zat warna yang tidak larut dalam air

Zat warna ini contohnya adalah zat warna *dispers* (celup), zat warna mordan, zat warna sulfur, zat warna tong (*vat dye*) dan pigmen.

2.2 Senyawa Azo Congo Red

Zat warna Azo umumnya mempunyai gugus ausokrom hidroksil, amin dan gugus amino tersubstitusi. Zat warna Azo adalah zat warna yang mempunyai gugus Azo ($-N = N -$) dengan struktur umum¹⁹ :



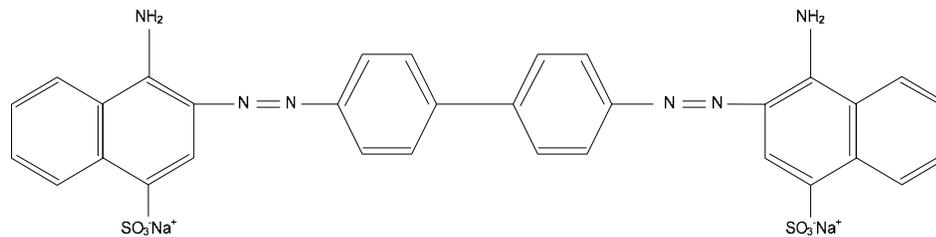
Berdasarkan jumlah gugus Azo yang terikat, maka struktur zat warna Azo dapat dikelompokkan menjadi empat bagian, yaitu :

- a) Monoazo dengan satu gugus Azo, ($R-N=N-R'$)
- b) Disazo dengan dua gugus Azo, ($R-N=N-R'-N=N-R''$)
- c) Trisazo dengan tiga gugus Azo, ($R-N=N-R'-N=N-R''-N=N-R'''$)
- d) Poliazo dengan empat atau lebih gugus Azo

Senyawa *Congo Red* merupakan garam yang larut dalam air disebut dengan nama asam benzidin diazo-bis-1-naftilamin-4-sulfat. *Congo Red* berwarna merah dan sensitif terhadap asam. *Congo Red* digunakan sebagai indikator pada daerah pH : 3,0 – 6,2 dengan warna Biru-Ungu-Merah. Senyawa ini akan menjadi biru dengan penambahan asam dan menjadi merah dengan penambahan basa¹⁹.

Congo Red merupakan zat warna langsung (*direct dye*) sintesis pertama yang sukses secara komersial karena kemampuannya dalam mewarnai katun (selulosa) dengan cara pencelupan yang sederhana. *Congo red* disebut juga sebagai *Direct Red 28* yang merupakan turunan senyawa diazo yang disintesis pada 1884 oleh Boetitiger.

Rumus Bagun zat warna Azo *Congo Red* terlihat pada gambar 2.1.



Gambar 2.1 Struktur kimia zat warna (*Azo Congo Red*)¹¹

Beberapa sifat karakteristik zat warna *Azo Congo Red*²⁰ sebagai berikut:

1. Rumus molekul : $C_{32}H_{22}N_6Na_2O_6S_2$
2. Berat Molekul (BM) : 696,68 g/mol
3. Berat jenis : $\approx 1,0 \text{ g/cm}^3$
4. Warna bubuk : Coklat kemerahan (bubuk) dan merah gelap (larutan)
5. Kelarutan : mudah larut dalam air
6. Absorbansi Maksimum : 498 nm

2.3 Proses Fotokimia Pada Senyawa Organik

2.3.1 Fotolisis

Tranformasi pencemar organik dalam lingkungan akuatik secara fotokimia dapat terjadi melalui dua macam proses yang berbeda, yaitu fotolisis langsung dan fotolisis tidak langsung. Pada proses fotolisis langsung, apabila ada cahaya yang masuk ke dalam badan air maka langsung diabsorpsi oleh pencemar organik, sehingga mengalami tranformasi. Sedangkan Fotolisis tidak langsung, apabila cahaya yang masuk ke badan air diabsorpsi oleh katalis yang bertindak sebagai sensitizer, pencemar organik bereaksi dengan spesies reaktif, seperti

radikal-radikal bebas sehingga akan terjadi transformasi kimia yang disebut sebagai fotokatalisis²¹.

Pada proses fotolisis apabila senyawa organik yang mengandung kromofor mengabsorpsi cahaya, maka electron di dalam sistim senyawa akan tereksitasi, selanjutnya dapat mengalami proses fisika atau proses kimia. Pada proses fisika terjadi apabila senyawa organik setelah mengabsorpsi cahaya tidak mengalami perubahan struktur kimia. Spesies yang tereksitasi ini akan kembali ke keadaan dasar (ground state) dengan melepaskan energi dalam bentuk panas atau cahaya ke lingkungan atau kelebihan energinya ditransfer ke molekul lain dalam lingkungan (fotosensitisasi). Proses fisika yang terjadi pada senyawa organik dapat berlangsung sebagai transfer panas karena vibrasi, kehilangan energi karena proses luminesensi dan transfer energi ke senyawa kimia lain.

Pada proses kimia, spesies yang tereksitasi mengalami reaksi kimia, sehingga terjadi transformasi kimia menghasilkan bermacam-macam produk. Senyawa organik yang mengalami proses kimia tersebut bisa mengakibatkan antara lain seperti fragmentasi, penyusunan intra molekular, Isomerisasi, pengikatan atom hidrogen, dimerisasi dan transfer elektron sehingga menimbulkan senyawa baru^{22,23}. Proses fotolisis pada spesies yang tereksitasi sangat tergantung pada struktur kimia, apakah reaksi kimia dapat terjadi atau tidak, bergantung pada energi cahaya yang diabsorpsi. Dalam hal ini yang sangat berpengaruh adalah kondisi lingkungan seperti pH dan konsentrasi oksigen serta energi ikatan antar

atom dari senyawa organik tersebut. Jika energi cahaya yang diabsorpsi lebih besar dari energi ikatan antar atom dalam molekul maka ikatan kimia dalam molekul akan putus. Sinar UV (Ultraviolet) pada panjang gelombang yang lebih pendek dari 300 nm dapat berperan sebagai pemicu terjadinya reaksi kimia. Kemampuan sinar UV untuk menginduksi senyawa organik dalam air mengakibatkan terjadinya reaksi kimia dalam sel dan protein mikroorganisme²⁴.

Sinar UV (Ultraviolet) dikelompokkan berdasarkan *anecdotal effect* menjadi tiga macam yaitu :

1. Sinar UV-A (panjang gelombang : 315-400 nm)

Kelompok sinar UV yang paling rendah tingkat bahayanya dan sinar UV ini sering disebut sebagai *black light*.

2. Sinar UV-B (panjang gelombang : 280-315 nm)

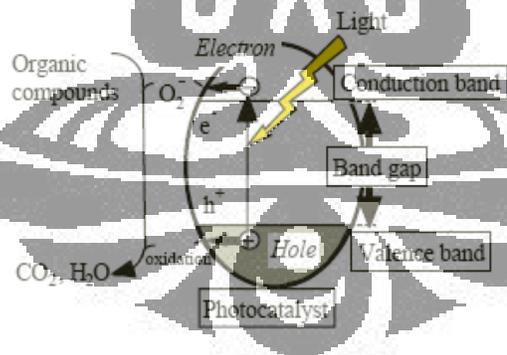
Kelompok sinar UV dengan panjang gelombang lebih pendek yang cukup untuk merusak jaringan biologis, namun terabsorpsi baik oleh atmosfer bumi. Sinar UV ini dapat menyebabkan kanker kulit jika terekspos ke kulit.

3. Sinar UV-C (panjang gelombang : 100-280 nm)

Kelompok sinar UV yang paling berbahaya dan intensif menimbulkan kerusakan pada mikroorganisme. Sinar matahari pada spektrum ini hampir seluruhnya diabsorpsi oleh atmosfer. Tumbukan antara oksigen dengan sinar UV-C akan menghasilkan ozon. Lampu UV yang mempunyai spektrum energi UV-C sering disebut sebagai *Germicidal Lamp* karena kemampuannya mematikan bakteri.

2.3.2 Fotokatalisis

Terminologi fotokatalis merupakan kombinasi proses fotokimia dengan katalisis. Baik cahaya maupun katalisnya sama-sama dibutuhkan dalam mengakselerasi reaksi kimia sehingga fotokatalisis ini dapat didefinisikan sebagai akselerasi fotoreaksi oleh adanya katalis. Reaksi yang diinduksikan oleh cahaya tersebut berlangsung di permukaan katalis. Fungsi katalis meningkatkan laju reaksi secara kinetika dan katalis ini dapat digunakan kembali pada akhir siklus katalisis. Jika katalis yang digunakan adalah semikonduktor yang memiliki energi celah (*band gap*) antara pita konduksi (CB) dan pita valensi (VB) yang tidak terlalu besar memungkinkan elektron yang memiliki cukup energi panas untuk naik ke pita konduksi. Katalis yang menyerap cahaya dengan *energy $h\nu$* mengakibatkan elektron (e^-) pada pita valensi akan tereksitasi ke pita konduksi dengan meninggalkan lubang positif (*hole*)¹⁵, seperti gambar 2.2.



Gambar 2.2. Proses awal terjadinya fotokatalisis.¹⁵

Berdasarkan pada tempat terjadinya eksitasi, fotokatalisis secara umum dikelompokkan menjadi 2 yaitu pertama fotoeksitasi awal terjadi dalam molekul yang terabsorpsi kemudian berinteraksi dengan keadaan

dasar (*Ground state*) dari bahan katalis disebut fotoreaksi yang terkatalisis dan kedua fotoeksitasi awal terjadi dalam bahan katalis yang yang terfotoeksitasi kemudian mentransfer elektron (e^-) atau energi ke keadaan dasar molekul sering disebut fotoreaksi yang tersensitisasi.

Secara umum fotokatalisis dibagi menjadi 2 (dua) yaitu pertama adalah *fotokatalisis homogen* dimana melibatakan katalis, medium dan reaktan berada dalam fasa yang sama, umumnya katalisnya berupa oksidator seperti ozon atau hidrogen peroksida. Kedua adalah *fotokatalisis heterogen* dimana proses ini melibatkan katalis yang tidak satu fasa dengan medium dan reaktan sebagai contoh katalisnya berupa semikonduktor ZnO atau TiO_2 ^{25,26}.

2.4 Semikonduktor

Sifat listrik zat padat dapat dikelompokkan menjadi tiga macam berdasarkan daya hantar listriknya²⁷, yaitu

1. Isolator ($\sigma < 10^{-5} \text{ } \frac{1}{ohm.cm}$)

Merupakan bahan yang tidak dapat menghantarkan arus listrik. Golongan yang termasuk dalam isolator adalah bahan polimer dan keramik karena elektron-elektronnya yang terikat sangat kuat.

2. Semikonduktor ($10^{-5} < \sigma < 10^3 \text{ } \frac{1}{ohm.cm}$)

Merupakan suatu bahan dengan daya hantar listrik yang berada diantara Isolator dan Konduktor. Golongan yang termasuk di dalamnya semikonduktor logam oksida dan oksida sederhana seperti TiO_2 , CdS, ZnO dll.

3. Konduktor ($10^4 < \sigma < 10^6 \text{ } \frac{1}{\text{ohm.cm}}$)

Merupakan suatu bahan yang menghantarkan arus listrik sangat kuat. Biasanya yang termasuk golongan konduktor terdapat pada logam-logam karena elektron terdelokalisasi yang bebas bergerak melalui seluruh strukturnya.

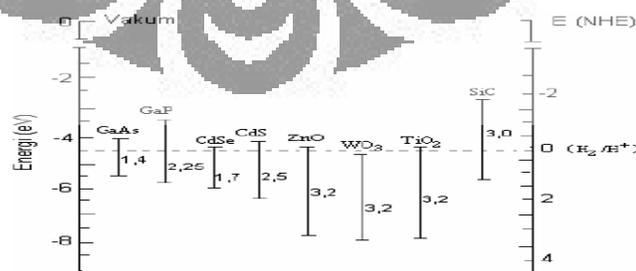
Semikonduktor dapat digolongkan menjadi 2 (dua) antara lain pertama *semikonduktor intrinsik* yaitu semikonduktor tanpa penyisipan atom-atom dari unsur lain, sehingga merupakan bahan yang tersusun oleh atom-atom sejenis yang berikatan kovalen. Contohnya pada unsur Si dan Ge murni. Jika suhu getaran elektron semakin kuat maka akan lepas dari ikatan kovalennya dan pindah dari pita valensi (VB) ke pita konduksi (CB) melalui celah energi. Pada pita valensi akan terbentuk tempat yang kosong yang disebut hole yang akan diisi oleh elektron dari pita energi dibawahnya. Kedua adalah *semikonduktor ekstrinsik* yaitu semikonduktor yang telah disisipi atom-atom dari unsur lain untuk mengatur konduktifitasnya. Semikonduktor ini berdasarkan elektron valensi atom penyisipnya terbagi dua yaitu semikonduktor *tipe-n*, apabila atom yang disisipkan memiliki elektron valensi lebih besar, contohnya Si disisipi oleh atom P dan semikonduktor *tipe-p*, jika atom yang disisipkan memiliki elektron valensi lebih kecil, contohnya Si disisipi oleh atom Ga²⁸.

Perbedaan ketiga sifat listrik pada zat padat tersebut bergantung pada stuktur pita. Apakah pita valensi terisi penuh atau sebagian. Diantara pita valensi dan pita konduksi terdapat energi celah yang disebut *band gap energy*. Semikonduktor memiliki pita valensi yang terisi penuh dan pita

konduksi yang kosong. Energi celah pada semikonduktor tidak terlalu besar antara 0,5 sampai 3,0 eV. Energi celah yang demikian ini memungkinkan elektron yang memiliki cukup energi panas untuk naik ke pita konduksi^{14,15}.

2.5 Semikonduktor TiO₂

Semikonduktor mengalami pemindahan electron akibat induksi foton ke spesies yang diabsorpsi pada permukaannya, ditentukan oleh posisi energi pita dari semikonduktor dan potensial redoks dari absorbat. Syarat utama semikonduktor yang digunakan untuk mendegradasi senyawa organik adalah tingkat potensial yang sesuai dari spesies akseptor secara termodinamik, harus lebih rendah dari potensial pita konduksi semikonduktor (lebih positif). Tingkat potensial donor harus lebih tinggi (lebih negatif) dari posisi pita valensi semikonduktor, agar dapat mendonorkan electron ke *hole* yang kosong²⁹. Besarnya energi celah, posisi pita valensi, pita konduksi, dan perbandingannya dengan besarnya potensial redoks relative terhadap elektroda hidrogen (potensial Hidrogen Nernts) dari beberapa semikonduktor dapat dilihat pada gambar 2.3



Gambar 2.3. Energi celah, pita-pita valensi (bawah), pita konduksi (atas), dan potensial redoks dari berbagai semikonduktor yang diukur dalam larutan elektrolit pH=1. ³⁰

Dari diagram energi celah dapat dilihat bahwa beberapa semikonduktor oksida dan sulfida yang memiliki energi celah yang cukup, banyak digunakan pada proses fotokatalisis karena mampu mendegradasi zat-zat yang berbahaya atau limbah industri yang mencemari air seperti ZnO (energi celah = 3,2 eV), TiO₂ (energi celah = 3,2 eV) dan CdS (energi celah = 2,5). Logam sulfida cepat mengalami korosi. ZnO tidak stabil secara kimia, karena mudah larut dalam air membentuk Zn(OH)₂ pada permukaan partikel ZnO, sehingga pemakaian dengan waktu yang lama menyebabkan inaktivasi katalis ZnO. Pemilihan semikonduktor TiO₂ adalah alternatif yang paling banyak digunakan pada proses fotokatalisis karena TiO₂ bersifat inert secara biologi dan kimia, stabil terhadap korosi akibat kimia, tidak beracun, harganya tidak mahal, stabil terhadap korosi akibat foton^{31,32}.

2.6 Struktur Kristal TiO₂

Titanium dioksida (TiO₂) merupakan padatan ionik yang tersusun atas ion Ti⁴⁺ dan O²⁻ dalam konfigurasi oktahedron. Dalam bentuk senyawa biasanya berwarna putih dan bersifat diamagnetik. Ion Ti⁴⁺ tidak bisa ditemukan dalam larutan tetapi bisa ditemukan bentuk ion titanil. Di alam TiO₂ terdapat dalam warna yang berbeda-beda karena adanya pengotor.

Titanium dioksida mempunyai tiga macam struktur kristal yaitu :

1. *Rutile*, cenderung lebih stabil pada suhu tinggi, sehingga seringkali terdapat dalam batuan *igneous* (beku karena perapian), pada suhu

700 °C mulai terbentuk kristal dan mulai terjadi penurunan luas permukaan serta pelemahan aktivitas fotokatalisis secara drastis, setiap oktahedron dikelilingi 10 oktahedron tetangga serta mempunyai sistem kristal tetragonal.

2. *Anatase*, cenderung lebih stabil pada suhu rendah, dapat diamati pada pemanasan sol TiO_2 dari 120 °C dan mencapai sempurna pada 500 °C, mengalami distorsi orthorombik yang lebih besar dibanding rutil, setiap oktahedron dikelilingi 8 oktahedron tetangga, luas permukaannya lebih besar dibandingkan rutil sehingga lebih banyak menyerap cahaya.

3. *Brookite*, sulit diamati karena tidak stabil, biasanya terdapat hanya dalam mineral dan mempunyai struktur kristal ortorombik.

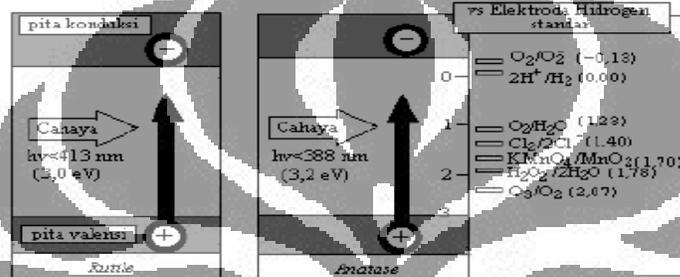
Sistem kristal dari TiO_2 dalam bentuk rutil, anatase dan brookite dapat dilihat pada gambar 2.4



Gambar 2.4. Struktur Kristal TiO_2 jenis rutil, anatase dan brookite²⁹.

Titanium dioksida jenis anatase umumnya menunjukkan sifat fotoaktivitas yang lebih tinggi dibandingkan titanium dioksida jenis lainnya. TiO_2 jenis anatase lebih fotoaktif dari pada jenis rutil, karena luas permukaan anatase lebih besar dari pada *rutil*, sehingga sisi aktif per unit

anatase lebih besar dari pada *rutile*. Alasan lainnya adalah perbedaan dalam struktur pita energi. TiO₂ jenis *anatase* mempunyai energi 3,2 eV yang sebanding dengan cahaya UV, $\lambda = 388$ nm, sedangkan energi celah pita untuk TiO₂ jenis *rutile* adalah 3,0 eV yang sebanding dengan cahaya UV, $\lambda = 413$ nm. Tingkat energi celah pita untuk *anatase* 0,2 eV lebih tinggi bila dibandingkan dengan *rutile* seperti pada gambar 2.5



Gambar 2.5. Diagram energi untuk TiO₂ dan hubungannya dengan potensial redoks²⁹

Dari gambar 2.5 dapat dilihat bahwa energi pita valensi untuk *anatase* dan *rutile* keduanya mirip, yang sangat rendah dalam diagram energi, ini berarti kedua material tersebut mempunyai *hole* pita valensi yang bersifat oksidator kuat. Energi pita konduksi untuk *rutile* mendekati potensial yang diperlukan untuk mereduksi air menjadi gas hidrogen secara elektrolisis, tetapi untuk *anatase* diagram energinya lebih tinggi sehingga kemampuan mereduksinya lebih tinggi. Hal ini berarti bahwa TiO₂ *anatase* dapat mereduksi molekul oksigen menjadi superoksida secara elektrolisis. Superoksida ini juga mempunyai sifat yang sama dengan radikal hidroksil dalam mendegradasi material organik.

Ditinjau dari perbandingan sifat-sifat fisik dari titanium dioksida jenis *rutile* dan *anatase* terdapat dalam table 2.3.

Tabel 2.3. Perbandingan sifat TiO₂ jenis *rutile* dan *anatase*²⁹

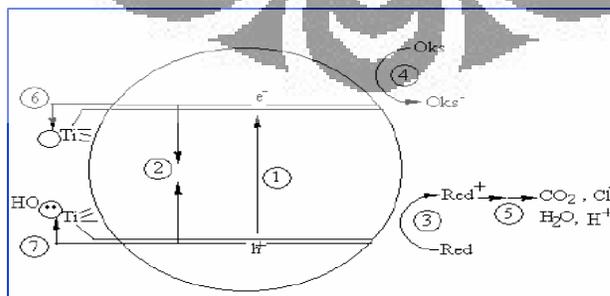
Sifat	rutile	anatase
Bentuk kristal	Sistim tetragonal	Sistim tetragonal
Konstanta kisi a	4,58 Å	3,78 Å
Konstanta kisi b	2,95 Å	9,49 Å
Berat jenis	4,2	3,9
Indek bias	2,71	2,52
Kekerasan	6,0-7,0	5,5-6,0
Titik leleh	1858°C	Berubah menjadi rutile pada suhu tinggi

2.7 Mekanisme Fotokatalis TiO₂

Mekanisme fotokatalisis pada permukaan semikonduktor secara umum dapat dijelaskan apabila semikonduktor menyerap energi sebesar atau lebih besar dari energi celahnya maka elektron (e⁻) pada pita valensi (VB) akan tereksitasi ke pita konduksi (CB) dengan meninggalkan *hole* (h⁺). Hal ini merupakan awal dari proses fotokatalitik¹⁴:



Tahapan yang terjadi selama proses fotokatalitik seperti pada gambar 2.6



Gambar 2.6. Tahapan utama mekanisme fotokatalisis³³.

Hoffman (1995) telah menjelaskan tahapan-tahapan fotoeksitasi dan transfer muatan serta karakteristik waktu yang diperlukan sampai terjadinya reaksi oksidasi dan reduksi adalah sebagai berikut :

1. Pembentukan pembawa muatan oleh foton dimana electron, e^-_{cb} dieksitasikan dari pita valensi ke pita konduksi, meninggalkan *hole*, h^+_{vb} pada pita valensi
2. Elektron pada pita konduksi dalam keadaan tereksitasi dan *hole* pada pita valensi berkombinasi dan membebaskan energi dalam bentuk panas
3. Reaksi oksidasi oleh *hole* pada pita valensi
4. Reaksi reduksi oleh electron pada pita konduksi
5. Reaksi termal lebih lanjut menghasilkan hasil akhir mineral.
6. Elektron pada pita konduksi terjebak dalam permukaan metastabil menghasilkan Ti (III)
7. *Hole* pada pita valensi terjebak pada gugus titanol (TiOH)

Karakteristik waktu yang diperlukan pada mekanisme fotokatalisis TiO_2 diuraikan pada tabel 2.4.

Tabel 2.4. Tahapan mekanisme fotokatalisis semikonduktor TiO_2 ³³:

Proses Primer	Karakteristik Waktu
Pembentukan pembawa muatan oleh foton: $TiO_2 + hv \rightarrow h^+_{vb} + e^-_{cb}$	mikro detik
Penangkapan Pembawa Muatan : $h^+_{vb} + >Ti^{IV}OH \rightarrow (>Ti^{IV}OH)^+$	10 nano detik (<i>cepat</i>)

$e^-_{cb} + >Ti^{IV}OH \rightarrow (>Ti^{III}OH)$	100 piko detik
$e^-_{cb} + >Ti^{IV} \rightarrow Ti^{III}O$	10 nanodetik (<i>irreversible</i>)
Rekombinasi Pembawa Muatan: $e^-_{cb} + (>Ti^{IV}OH)^+ \rightarrow >Ti^{IV}OH$ $h^+_{vb} + (>Ti^{III}OH) \rightarrow >Ti^{IV}OH$	100 nano detik (<i>lambat</i>) 10 nano detik (<i>cepat</i>)
Transfer muatan antar muka : $(>Ti^{IV}OH)^+ + Red \rightarrow >Ti^{IV}OH + Red^{+}$ $e^-_{tr} + Ox \rightarrow >Ti^{IV}OH + Ox^-$	100 nano detik (<i>lambat</i>) mili detik (<i>sangat lambat</i>)

keterangan sebagai berikut :

$>TiOH$: TiO_2 dalam keadaan terhidrat

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

$>e^-_{tr}$: elektron pada pita konduksi yang terjebak

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

Red : donor elektron (misal reduktan)

Ox : akseptor elektron (misal oksidan)

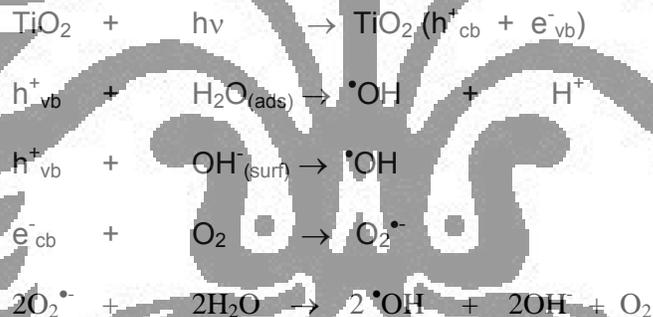
$(>Ti^{IV}OH)^+$: *hole* pada pita valensi yang terjebak di permukaan
(misal permukaan yang berkaitan dengan radikal hidroksil)

$(>Ti^{III}OH)$: elektron pada pita konduksi yang terjebak dipermukaan.

Pada dasarnya proses rekombinasi ini berlangsung sangat cepat dalam hitungan nano detik karena tidak adanya elektron donor dan electron akseptor yang diserap pada permukaan semikonduktor atau pada lingkungan lapisan ganda listrik (*electrical double layer*) dari partikel bermuatan. Apabila terjadinya proses rekombinasi dapat dicegah, maka

reaksi redoks dapat terjadi. *Hole* di pita valensi (VB) mempunyai Sifat pengoksidasi sangat kuat antara +1,0 V sampai dengan +3,5 V relatif terhadap elektroda hidrogen Nernst sedangkan elektron (e^-) di pita konduksi (CV) mempunyai sifat pereduksi sangat kuat antara +0,5 V sampai dengan -1,5 V relatif terhadap elektroda hidrogen Nernst.

Reaksi degradasi fotokatalitik secara tidak langsung terjadi melalui radikal hidroksil ($\cdot\text{OH}$) yang dihasilkan akibat interaksi *hole* dengan air (H_2O) atau dengan ion hidroksil (OH^-). Reaksi hidroksil juga dapat terbentuk melalui reaksi reduksi molekul oksigen oleh elektron pada pita konduksi (e^-_{CB}). Reaksi pembentukan radikal hidroksil dapat dituliskan sebagai berikut:



Elektron (e^-) pada pita konduksi kemungkinan bereaksi dengan molekul oksigen untuk membentuk ion superoksida (O_2^-) yang selanjutnya membentuk radikal hidroksil ($\cdot\text{OH}$). Radikal hidroksil ($\cdot\text{OH}$) sangat reaktif yang akan menyerang molekul-molekul organik dan mendegradasinya menjadi CO_2 dan H_2O .

2.8 Quantum Yield

Quantum yield dalam fotokimia homogen didefinisikan sebagai jumlah molekul yang bereaksi dibagi dengan jumlah foton yang terabsorpsi. *Quantum yield* digunakan sebagai parameter untuk menentukan efisiensi proses fotodegradasi polutan secara fotokimia.

Rumus quantum yield (Φ) secara umum^{34,35} adalah :

$$\Phi = \frac{N_{\text{mol}} \text{ (mol/det)}}{N_{\text{ph}} \text{ (Einstein/det)}}$$

$$\Phi = \frac{\text{Laju reaksi substrat (mol/det)}}{\text{Laju absorpsi foton (Einstein/det)}}$$

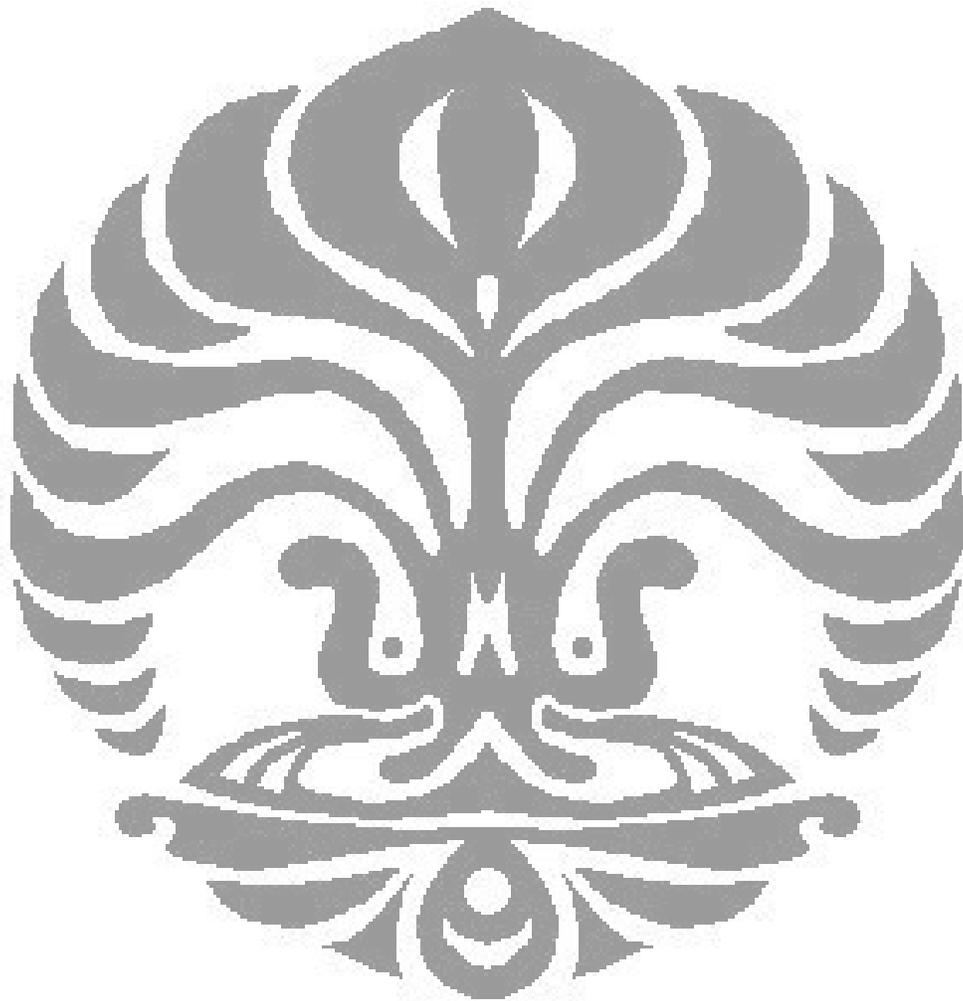
Keterangan:

Φ = *Quantum yield*

N_{mol} = jumlah molekul yang bereaksi

N_{ph} = jumlah foton yang terabsorpsi

Penentuan *quantum yield* secara fotokimia sangat sulit dijelaskan untuk sistem fotokatalitik heterogen, hal ini dikarenakan kesulitan dalam menentukan jumlah foton yang terabsorpsi (N_{ph}), apakah semua sinar UV dapat diabsorpsi katalis atau hanya sebagian saja. Kenyataannya dalam percobaan, sinar UV ketika melewati katalis sebagian mengalami pemantulan, penyebaran dan transmisi (untuk sol koloid transparan) dan absorpsi oleh partikel-partikel yang disuspensi³⁶.



BAB III

METODE PENELITIAN

3.1 Bahan dan Alat Penelitian

3.1.1 Bahan

Bahan yang digunakan dalam penelitian ini adalah zat warna *Azo Congo Red* (Merck), Titanium tetra isopropoksida (TTIP), HNO₃ pekat, aquades, asam fosfat (Merck 89%), Metanol (Merck 99,8%), kristal asam oksalat (Merck) dan aquabidest untuk analisa HPLC.

3.1.2 Peralatan

Peralatan yang digunakan selama penelitian antara lain reactor dengan sistem *batch*, *aerator*, lampu UV A (*black light*) 22 watt, intensitasmeter UV (GE-340 Lutron), tabung gelas dengan diameter dalam 2,4 cm dan panjang tabung 14,5 cm, tanur, pH meter (Metrohm 744), spektrofotometer U-Vis (HP 8463), *Scanning Electron Microscopy* (SEM), Difraktometer sinar X (XRD), conductivity meter (HANNA Instruments EC 215), HPLC (Shimadzu LC-20AB) yang disambungkan dengan detector UV, kolom Shim-Pack VP ODS (4,6 x 250 mm).

3.2 Metode Penelitian

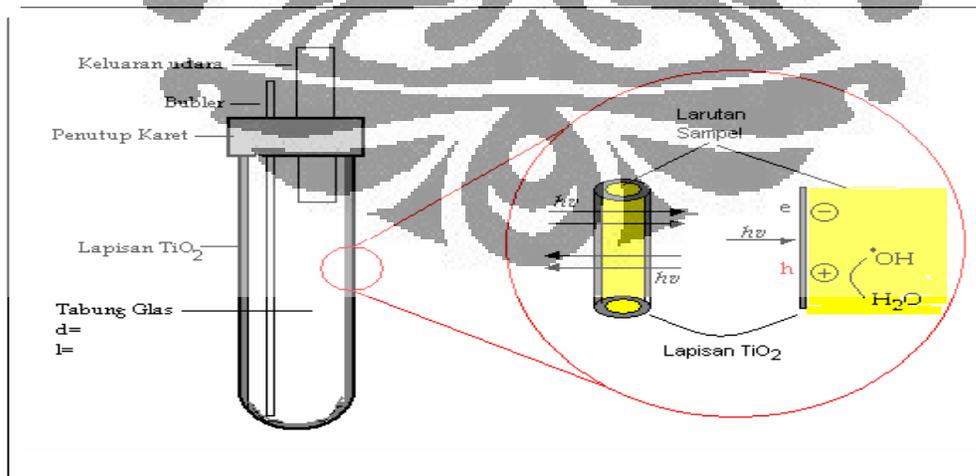
3.2.1 Penyiapan Reaktor Fotokatalisis

Reaktor fotokatalitik yang digunakan dalam penelitian ini berbentuk tabung gelas (id = 2,4cm dan L = 14,5cm) berisi larutan *Congo Red* yang

dibubling udara dari *aerator* dan 1 buah lubang pipa untuk udara keluar dengan sistem reaktor *batch*. Tabung gelas dikelilingi lampu UV (*black light*) dengan penyinaran dari samping oleh 2 buah lampu UV masing-masing 9 watt dan 1 buah lampu UV 4 watt seperti pada gambar 3.1. Susunan skematik reaktor fotokatalitik menggunakan lapisan tipis TiO_2 yang diimobilisasi pada dinding bagian dalam tabung gelas dapat dilihat pada gambar 3.2.



Gambar 3.1 Instrumentasi Reaktor Fotokatalitik



Gambar 3.2. Susunan skematik reaktor fotokatalitik dengan lapisan tipis TiO_2 pada bagian dalam dinding tabung gelas³⁷.

3.2.2 Pembuatan TiO₂ dengan Metode Sol-Gel

Sol TiO₂ dibuat dengan mencampurkan bahan dasar titanium tetraisopropoksida (TTIP) sebanyak 15 mL, asam nitrat pekat (HNO₃) sebanyak 1 mL dan 150 mL aquades. TTIP sangat mudah terhidrolisis jika ditambahkan air dan membentuk Ti(OH)₄. Dalam mencampurkan ketiganya, yang ditambahkan terlebih dahulu yaitu aquades dengan HNO₃ pekat kemudian TTIP dimasukkan ke dalamnya. Penambahan HNO₃ pekat terlebih dulu bertujuan untuk mencegah hidrolisis yang terlalu cepat, selain memberikan suasana asam dan mengkatalisis reaksi pembentukan sol-gel TiO₂. Campuran ini direfluks pada suhu 90 °C selama 3 hari agar pembentukan sol-gel menjadi lebih optimal.

3.2.3. Immobilisasi TiO₂ pada Dinding dalam Tabung Gelas

Tabung gelas dicuci dengan sabun kemudian dibersihkan dengan air dan dibilas dengan aquades. Tabung dikeringkan dalam oven, setelah kering diimmobilisasi dengan sol TiO₂ dengan cara melapiskan pada dinding bagian dalam tabung secara merata selama 10 menit. Setelah kering, tabung dikalsinasi menggunakan tanur dengan pengaturan suhu dimulai suhu awal 150 °C lalu dinaikkan bertahap (~4° C/menit) hingga mencapai 400 °C. Setelah suhu mencapai 400 °C, suhu pemanasan ditahan selama 1 jam agar pembentukan kristal TiO₂ jenis *anatase* berlangsung dengan baik. Untuk mendapatkan lapisan tipis yang merata pada permukaan dinding bagian dalam tabung maka proses pelapisan diulang sebanyak 10 kali.

3.2.4 Karakterisasi katalis TiO₂

Katalis TiO₂ pada permukaan dinding dalam tabung dianalisis dengan spektrofotometer UV-Vis untuk mengetahui energi celah TiO₂ yang terbentuk pada lapisan tersebut. Pengukuran dengan alat SEM-EDX untuk mengetahui porositas TiO₂ dan komposisi permukaan tabung gelas yang telah diimmobilisasi TiO₂. Pengamatan dengan alat XRD untuk mengetahui ukuran partikel TiO₂. Pengukuran secara gravimetri untuk mengetahui tebal pelapisan TiO₂.

3.2.5 Pengujian Aktivitas Reaktor Fotokatalitik

Pengujian aktivitas reaktor fotokatalitik dilakukan dengan menggunakan larutan sampel zat warna *Azo Congo Red* dengan variasi jumlah lapisan TiO₂ dan variasi konsentrasi awal. Pengujian aktivitas reaktor juga diikuti dengan penentuan senyawa intermediet yang terbentuk selama proses fotokatalitik.

3.2.5.1. Penentuan Optimasi Jumlah Lapisan TiO₂

Untuk memperoleh kondisi optimal reaktor fotokatalitik maka optimasi dilakukan dengan memvariasikan jumlah pelapisan TiO₂ pada bagian dalam dinding tabung gelas dengan variasi jumlah lapisan 1,2,3 sampai 10 lapisan. Sampel yang digunakan untuk optimasi reaktor adalah larutan *Congo Red* dalam aquades dengan konsentrasi 10 ppm. Sebanyak 10 mL larutan sampel ditempatkan dalam tabung gelas dan setiap 5 menit sampel diambil untuk dianalisis menggunakan spektrofotometer UV-Vis.

3.2.5.2. Penentuan Pengaruh Konsentrasi Awal

Larutan *Congo Red* dalam pelarut aquades dengan konsentrasi awal 10, 20, 30, 40, 50 dan 60 ppm, masing-masing sebanyak 10 mL ditempatkan dalam tabung gelas yang telah dilapisi TiO_2 dan diiradiasi dengan lampu UV 22 watt. Setiap 15 menit sampel diambil untuk dianalisis dengan menggunakan spektrofotometer UV-Vis.

3.2.5.3. Penentuan Senyawa Intermediet

Larutan *Congo Red* sebanyak 10 mL dalam pelarut aquades dengan konsentrasi 40 ppm ditempatkan dalam tabung gelas pada lapisan TiO_2 yang optimal dan dijalankan pada reaktor dengan perlakuan :

- a) Menggunakan TiO_2 tanpa radiasi sinar UV (katalisis)
- b) Diradiasi sinar UV tanpa TiO_2 (fotolisis)
- c) Diradiasi sinar UV menggunakan TiO_2 (fotokatalisis)

Larutan sampel diambil dan setiap 15 menit sampel dianalisis secara periodik dengan menggunakan spektrofotometer UV-Vis.

3.2.6 Analisis Larutan Untuk Penentuan Senyawa Intermediet.

3.2.6.1 Penentuan pH dan Daya Hantar Listrik

Nilai pH sampel diukur langsung dengan menggunakan alat pH meter (Metrohm 744), dan nilai daya hantar listriknya diukur dengan menggunakan alat konduktometer (HANNA Instruments EC 215), dengan ketelitian $10 \mu\text{S}/\text{cm}$.

3.2.6.2 Analisis Senyawa intermediet hasil Degradasi Larutan *Congo Red* dengan HPLC.

Penentuan senyawa intermediet hasil degradasi larutan *Congo Red* konsentrasi 50 ppm dilakukan secara fotokatalitik. Larutan diiradiasi sinar UV dan secara periodik dianalisis dengan HPLC. Alat HPLC yang digunakan adalah Shimadzu LC-20AB yang disambungkan dengan detektor UV pada panjang gelombang ($\lambda=210$ nm) dengan kolom Shim-Pack VP ODS (4,6 x 250 mm). Eluen yang digunakan adalah metanol : aquabidest (10 : 90) dengan larutan asam fosfat pada pH 3,5. Pengamatan dengan HPLC dilakukan secara periodik setiap 30 menit dengan cara larutan sampel dicuplik sebanyak 20 μ L dan disuntikkan pada bagian alat pada HPLC, dengan mengatur kecepatan laju alir yang digunakan sebesar 1 mL/menit maka dapat dilihat beberapa hasil kromatogram.

BAB IV

HASIL DAN PEMBAHASAN

4.1. Karakterisasi Katalis TiO₂

4.1.1. Karakterisasi TiO₂ dengan SEM-EDX

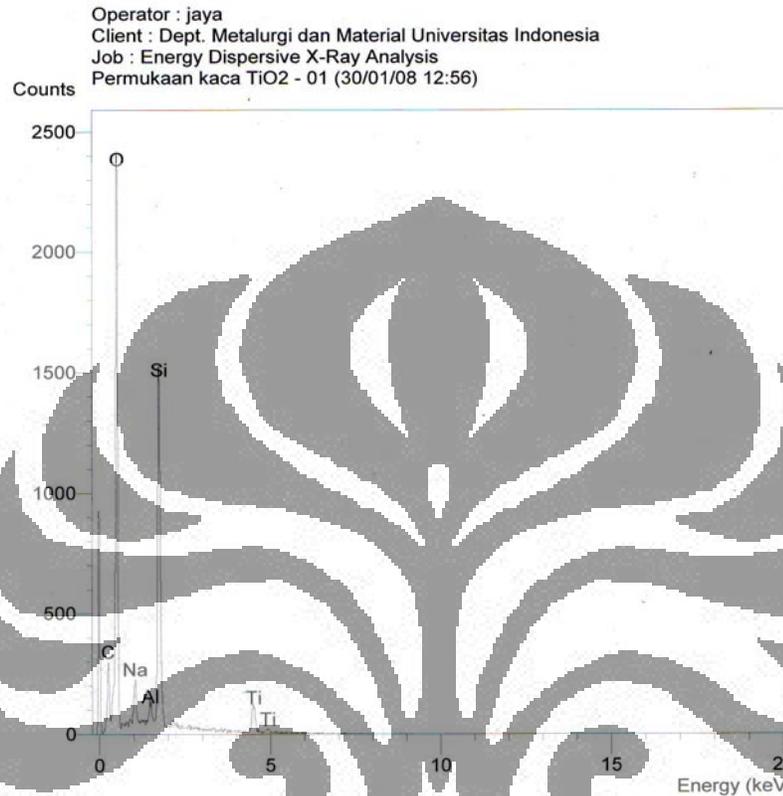
Hasil pengukuran SEM-EDX memberikan informasi topografi permukaan dan komposisi kimia unsur-unsur penyusun pada permukaan katalis. Sebelum pengukuran SEM-EDX, sampel tabung gelas dipotong 1cm x 1cm dibersihkan dan dilapis dengan emas agar menghantar arus listrik. Peralatan yang digunakan untuk melapis dan instrumentasi SEM-EDX dapat dilihat pada gambar 4.1b.



Gambar 4.1. Foto peralatan pelapis sampel sebagai perlakuan pendahuluan (a), dan Peralatan SEM-EDX (b).

Data dan foto hasil pengukuran yang ditampilkan dibawah adalah dari hasil pengukuran dimana arah sinar X tegak lurus dari depan terhadap posisi lapisan tipis TiO₂ diatas penyangga gelas silika. Dengan demikian informasi yang diberikan adalah berasal dari "coverage" sinar X yang melewati matriks lapisan tipis TiO₂ dan penyangga gelas silika. Oleh karena itu kemunculan puncak yang dapat dikorelasikan dengan

keberadaan unsur titanium dapat digunakan sebagai penanda keberadaan TiO_2 di atas penyangga gelas silika seperti pada gambar 4.2.



Gambar 4.2. Hasil pengukuran lapisan tipis TiO_2 yang diimobilisasi pada permukaan bagian dalam kolom tabung gelas dengan alat SEM-EDX.

Hasil pengukuran SEM-EDX juga memperlihatkan kandungan % berat masing-masing unsur penyusun bagian dalam kolom tabung gelas yang telah terlapiasi TiO_2 dapat dilihat pada tabel 4.1.

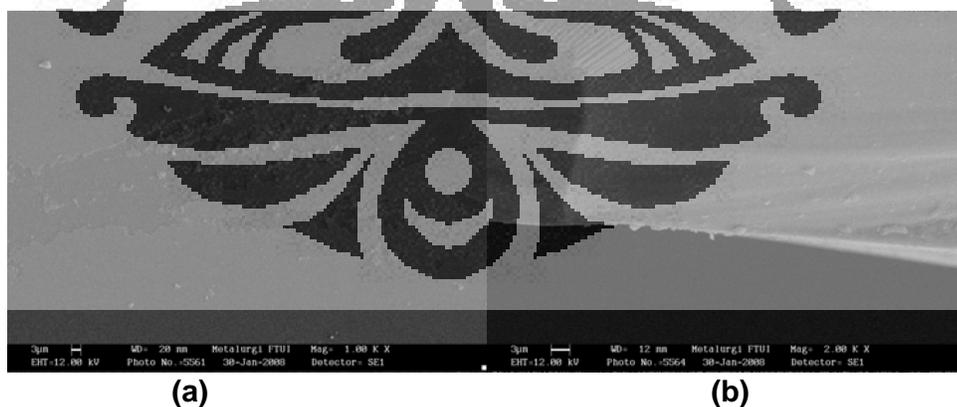
Tabel 4.1. Kadar unsur penyusun bagian dalam kolom tabung gelas Dengan katalis TiO_2

	Komposisi Unsur					
	C	O	Na	Al	Si	Ti
% Berat	1,51	63,73	5,95	1,48	15,36	11,97

Pada tabel diatas menunjukkan kandungan-kandungan unsur Ti dan O yang cukup besar merupakan unsur penyusun lapisan tipis TiO_2 . Sedangkan unsur Na, Al dan Si merupakan unsur penyusun tabung gelas yang didominasi oleh unsur Si yang menandakan kandungan unsur silikat dalam tabung gelas. (Data komposisi kolom tabung gelas yang telah diimmobilisasi TiO_2 terdapat pada lampiran I).

4.1.2. Karakterisasi TiO_2 dengan SEM

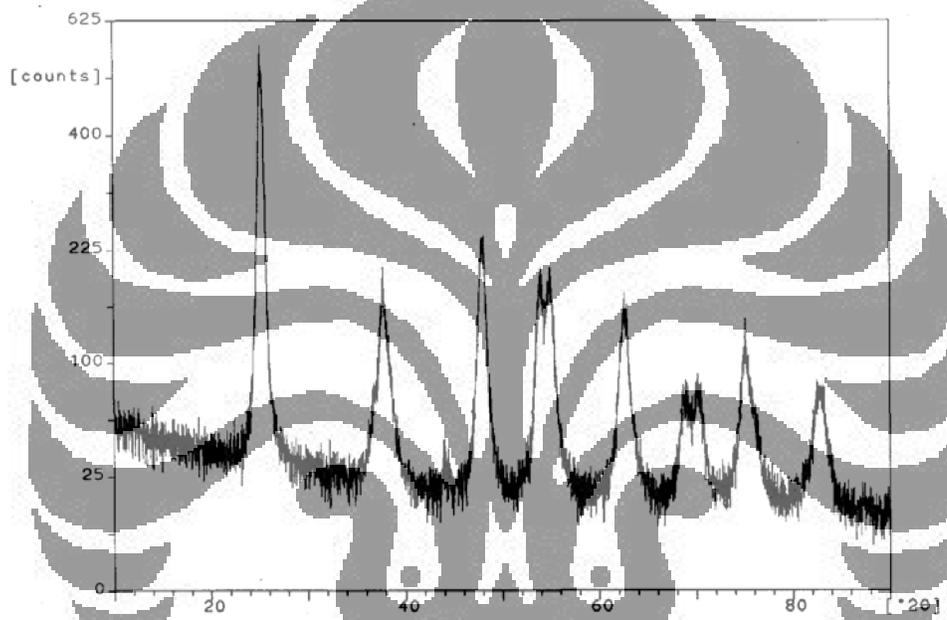
Dari hasil pengukuran foto SEM dapat diperoleh informasi bentuk morfologi permukaan katalis TiO_2 dengan perbesaran 1000 kali seperti pada gambar 4.3a. Begitu juga dengan ketebalan lapisan TiO_2 dengan perbesaran 2000 kali seperti pada gambar 4.3b. Dari gambar yang didapat tidak diperoleh gambaran porositas yang mungkin terbentuk didalam matrik lapisan TiO_2 . Namun secara keseluruhan pada gambar 4.3. tersebut telah menunjukkan keberadaan TiO_2 yang telah terimmobilisasi pada dinding bagian dalam tabung gelas.



Gambar 4.3. Foto SEM permukaan lapisan TiO_2 (a) dan ketebalan lapisan TiO_2 pada dinding bagian dalam tabung gelas (b).

4.1.3. Karakterisasi TiO₂ dengan XRD

Analisis kristal TiO₂ dengan alat XRD (*X-Ray Diffraction*) bertujuan untuk mendapatkan informasi struktur kristal TiO₂ hasil sintesis. Katalis TiO₂ yang dianalisis adalah hasil kalsinasi gel TiO₂ yang tidak dilapiskan pada substrat gelas, namun mendapatkan perlakuan panas yang sama dengan yang dilapiskan pada substrat gelas.



Gambar 4.4. Hasil analisis katalis TiO₂ metode sol-gel dengan alat XRD.

Gambar 4.4 adalah difraktogram sinar X hasil analisis katalis TiO₂, dimana terlihat adanya puncak-puncak yang memberikan informasi identitas bentuk kristal TiO₂ yang dibuat dalam penelitian ini. Bentuk kristal TiO₂ dapat diketahui dengan membandingkan nilai 2θ atau d (Å) hasil pengukuran dengan kartu interpretasi data kristal TiO₂ standar. Nilai d (Å) hasil pengukuran dan kartu interpretasi data dapat dilihat pada tabel 4.2.

Tabel 4.2. Nilai d (A) hasil pengukuran dan kartu interpretasi data kristal TiO₂

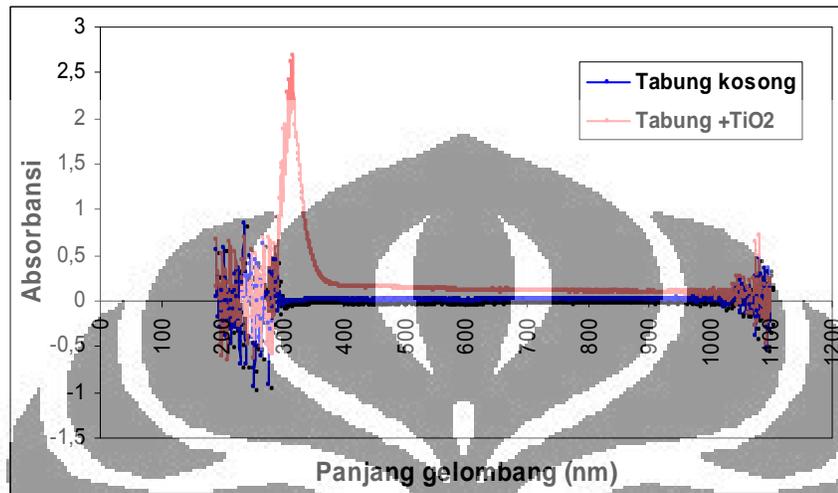
Kartu interpretasi data d (A)		Pengukuran TiO ₂ Sintesis d (A)		Keterangan
<i>Anatase</i>	<i>Rutile</i>	Puncak-puncak kelompok I	Puncak-puncak kelompok 2	
3,52	3,247	3,518	-	<i>Anatase</i>
2,378	2,487	2,386	-	<i>Anatase</i>
1,892	2,188	1,896	-	<i>Anatase</i>
1,699	2,054	1,697	-	<i>Anatase</i>
1,666	1,687	1,667	-	<i>Anatase</i>
1,481	1,623	1,483	-	<i>Anatase</i>
1,364	1,479	1,366	-	<i>Anatase</i>
1,338	1,359	1,340	-	<i>Anatase</i>
1,265	1,346	1,265	-	<i>Anatase</i>

Hasil pengukuran XRD katalis TiO₂ menunjukkan adanya sepuluh buah puncak, yang bila dibandingkan dengan kartu interpretasi data menunjukkan bahwa TiO₂ hasil sintesis yang digunakan dalam penelitian ini merupakan kristal dengan struktur *anatase*. Dari gambar 4.4 hasil pengukuran XRD dengan menggunakan persamaan *Scherrer* (data perhitungan ukuran partikel terdapat pada lampiran I) maka dapat dihitung ukuran-ukuran partikel TiO₂ yang dibuat adalah sekitar 8,99 nm.

4.1.4. Karakterisasi TiO₂ dengan spektrofotometer UV-Vis.

Untuk memperoleh informasi karakter serapan sinar daerah UV-Vis, dilakukan pemeriksaan lapisan tipis TiO₂ yang terimobilisasi pada dinding bagian dalam tabung gelas dengan menggunakan alat spektrofotometer UV-Vis. Kenaikan serapan pada daerah panjang gelombang antara 300 – 400 nm merupakan salah satu ciri kristal TiO₂, yakni sebagai akibat transisi elektron dari pita valensi ke pita konduksi dengan energi celah

sebesar 3,0 eV (*rutile*) dan 3,2 eV (*anatase*). Sementara tabung gelas yang sama tetapi tidak dilapisi TiO₂ tidak menunjukkan adanya serapan pada daerah tersebut.



Gambar 4.5. Serapan lapisan tipis TiO₂ yang terimmobilisasi pada dinding dalam tabung gelas dengan alat spektrofotometer UV-Vis.

Berdasarkan spektrum yang diperoleh hasil pemeriksaan tabung gelas yang telah dilapisi TiO₂ terjadi kenaikan absorbansi pada daerah panjang gelombang 390 nm ekuivalen dengan 3,2 eV yang menunjukkan energi celah pada kristal TiO₂ jenis *anatase*²⁹ (perhitungan konversi dapat dilihat pada lampiran II). Hal ini mengindikasikan keberadaan katalis TiO₂ jenis *anatase* telah terimmobilisasi pada dinding tabung gelas dengan baik.

4.1.5. Karakterisasi TiO₂ Secara Gravimetri

Selain dengan menggunakan spektrofotometer UV-Vis, TiO₂ dapat juga dikarakterisasi secara gravimetri dengan cara menghitung selisih antara berat tabung gelas yang sudah terlapisi TiO₂ dengan tabung yang belum dilapisi TiO₂ (data penimbangan tabung secara gravimetri pada

lampiran III) . Dengan adanya pelapisan TiO_2 yang menempel pada dinding dalam tabung gelas akan memberikan berat yang bertambah sesuai dengan banyaknya pelapisan yang ada. Bertambahnya jumlah pelapisan menunjukkan adanya penambahan tingkat pengisian TiO_2 .

Dengan cara mengkonversikan nilai tingkat pengisian TiO_2 pada kurva hubungan antara tingkat pengisian TiO_2 dengan ketebalan lapisan TiO_2 hasil penelitian Triandi, R.T dan Gunlazuardi, J³⁸ (lampiran IV) maka dapat diperoleh ketebalan lapisan TiO_2 hasil penelitian ini sesuai dengan tingkat pengisian TiO_2 yang telah dihitung sebagai berikut :

Tabel 4.3. Hubungan antara ketebalan lapisan TiO_2 dengan tingkat pengisian TiO_2 .

Jumlah Pelapisan	Berat Lapisan (gram)	Tingkat Pengisian TiO_2 (mg/cm^2)	Ketebalan Lapisan TiO_2 (μm)
1	0,0013	0,0119	0,0722
2	0,0025	0,0229	0,1392
3	0,0054	0,0494	0,3005
4	0,0071	0,0650	0,3955
5	0,0080	0,0732	0,4454
6	0,0097	0,0888	0,5404
7	0,0106	0,0970	0,5903
8	0,0110	0,1007	0,6128
9	0,0148	0,1354	0,8241
10	0,0154	0,1409	0,8575

Berdasarkan data pada tabel 4.3 maka dapat diperkirakan tingkat pengisian TiO_2 pada lapisan yang optimal (delapan kali pelapisan TiO_2) sebesar $0,1007 \text{ mg}/\text{cm}^2$ dengan ketebalan lapisan TiO_2 yang menempel pada dinding bagian dalam tabung gelas sebesar $0,6128 \mu\text{m}$ (data perhitungan terdapat pada lampiran IV)

4.2. Uji Kinerja Reaktor Fotokatalitik

4.2.1. Optimasi Jumlah Lapisan 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 dari 1 sampai dengan 10 kali. Setelah semua tabung dilapisi TiO₂ maka tabung-tabung tersebut dibiarkan diudara luar dalam posisi terbalik selama 30 menit. Langkah ini, dilakukan agar lapisan TiO₂ yang menempel pada dinding tabung gelas tersebut benar-benar telah menempel secara merata diseluruh permukaan dinding tabung gelas seperti terlihat pada gambar 4.6.

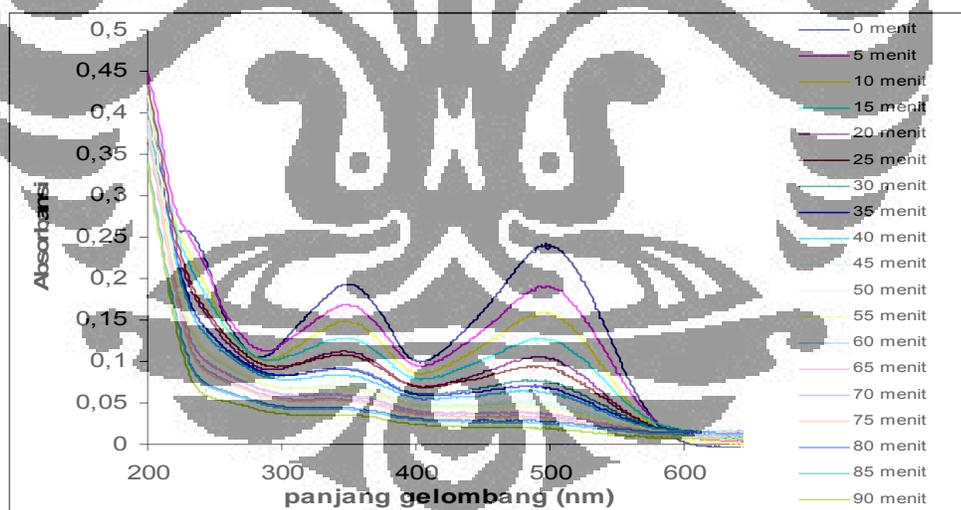


Gambar 4.6. Sepuluh tabung gelas yang telah diimmobilisasi dengan lapisan tipis TiO₂

Setelah kering, tabung dikalsinasi menggunakan tanur dengan pengaturan suhu dimulai suhu awal 150 °C lalu dinaikkan bertahap (~ 4° C/menit) hingga mencapai 400 °C. Setelah suhu mencapai 400 °C, suhu pemanasan ditahan selama 1 jam agar pembentukan kristal TiO₂ jenis *anatase* berlangsung dengan baik. Dilaporkan bahwa kristal TiO₂ jenis *anatase* cenderung lebih stabil pada suhu rendah dan menunjukkan sifat

fotoaktivasi yang lebih tinggi dibandingkan dengan struktur TiO_2 jenis lainnya²⁹.

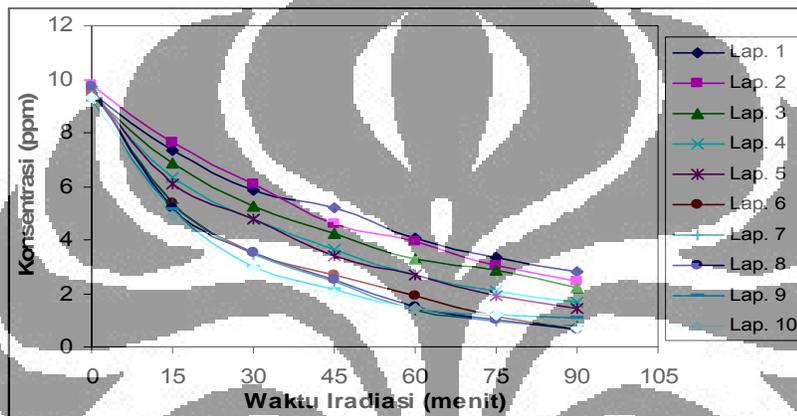
Kinerja setiap tabung dengan jumlah lapisan TiO_2 berbeda diuji dengan menggunakan reaktor sistem *batch* yang dibubling dengan udara dari *aerator* untuk mendapatkan transfer massa yang optimum. Larutan sampel uji yang digunakan adalah *Congo Red* dengan volume 10 mL dan konsentrasi 10 ppm untuk semua variasi jumlah lapisan. Penurunan konsentrasi *Congo Red* dianalisis dengan spektrofotometer UV-Vis, yang diukur setiap 5 menit pada panjang gelombang 498 nm (data penurunan konsentrasi pada lampiran V). Salah satu hasil pengukuran ditampilkan pada gambar 4.7, dimana terlihat adanya penurunan serapan seiring bertambahnya waktu perlakuan.



Gambar 4.7. Spektrum serapan pada *Congo Red* pada konsentrasi 10 ppm dengan delapan lapisan TiO_2 .

Nilai konsentrasi *Congo Red* pada setiap waktu perlakuan ditentukan dengan menggunakan panjang gelombang maksimum pada 498 nm.

Penurunan konsentrasi *Congo Red* dari seluruh set percobaan dengan berbagai variasi pelapisan TiO_2 ditampilkan pada gambar 4.8. Penurunan konsentrasi *Congo Red* persatuan waktu diamati beberapa variasi jumlah lapisan TiO_2 . Hasil yang diperoleh menjelaskan lapisan pada tabung diatas lapisan ke-lima, kurva saling berhimpit yang berarti kemampuan untuk mendegradasi senyawa *Congo Red* hampir sama.



Gambar 4.8. Grafik penurunan konsentrasi *Congo Red* per satuan waktu untuk setiap jumlah lapisan TiO_2 .

Untuk menyakinkan jumlah lapisan TiO_2 yang optimal pada tabung gelas yang akan digunakan tahap berikutnya maka perlu dilakukan perhitungan tetapan laju degradasi *Congo Red*. Tetapan laju degradasi *Congo Red* ditentukan dengan menggunakan persamaan kinetika Langmuir Hinshelwood (L-H)^{39,40}.

$$r = \frac{dC}{dt} = kr\theta = \frac{krKCo}{(1 + KCo)}$$

Dimana, dC/dt adalah laju degradasi *Congo Red*, kr adalah tetapan laju reaksi, θ adalah fraksi pelingkupan katalis oleh reaktan, K adalah tetapan absorpsi reaktan dan C_0 adalah konsentrasi awal *Congo Red*.

Hasil integral persamaan diatas didapat persamaan sebagai berikut:

$$\ln \frac{C_0}{C} + \frac{K}{1 + KsCs} (C_0 - C) = \frac{krK}{1 + KsCs} t$$

$$\ln \frac{C_0}{C} + K (C_0 - C) = krKt$$

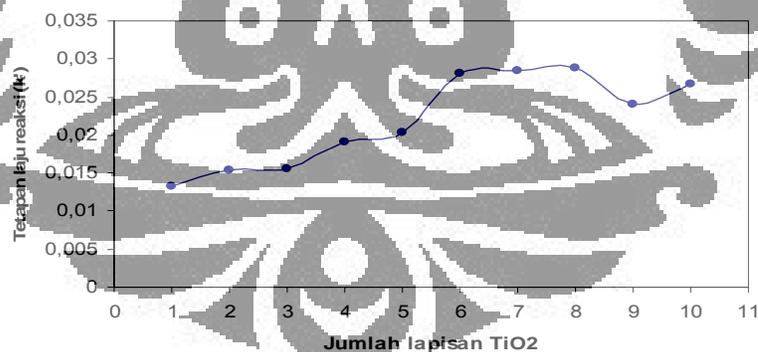
Jika konsentrasi awal (C_0) mempunyai nilai yang sangat rendah ($C_0 \ll 1$)

maka persamaan ke dua akan mengikuti persamaan laju reaksi orde satu.

$$\ln \frac{C_0}{C_t} = k' t$$

Plot antara $\ln C_0/C_t$ terhadap waktu iradiasi (t) menghasilkan kurva garis lurus dengan slope k' . (data perhitungan kinetika koefisien laju reaksi pada lampiran VI).

Hubungan antara jumlah lapisan TiO_2 terhadap nilai k' laju reaksi yang mewakili aktivitas reaktor fotokatalitik terdapat pada gambar. Pada gambar 4.9.



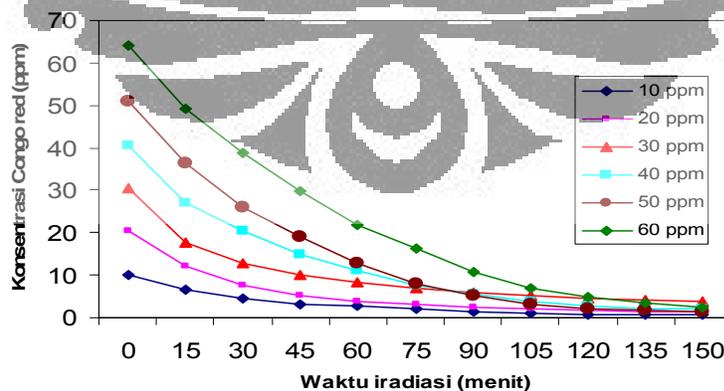
Gambar 4.9. Kurva Optimasi jumlah lapisan TiO_2 pada tabung gelas.

Dari gambar 4.9 dapat dilihat bahwa nilai tetapan laju degradasi *Congo Red* yang paling besar terdapat pada jumlah pelapisan sebanyak delapan kali. Jadi jumlah lapisan TiO_2 yang optimal terdapat pada lapisan ke

delapan. Nilai tetapan laju mulai turun pada lapisan ke sembilan. Hal ini disebabkan energi foton yang masuk pada bagian sisi permukaan katalis yang kontak dengan larutan *Congo Red* sudah mulai berkurang intensitasnya, bahkan kemungkinan akan terjadi rekombinasi antara elektron dan *hole* sebelum sampai pada permukaan katalis. Jika jumlah lapisan terlalu tipis maka intensitas foton yang mengenai permukaan lapisan TiO_2 tidak semuanya diabsorpsi, akibatnya $\cdot\text{OH}$ yang terbentuk menjadi lebih sedikit.

4.2.2. Pengaruh Konsentrasi Awal

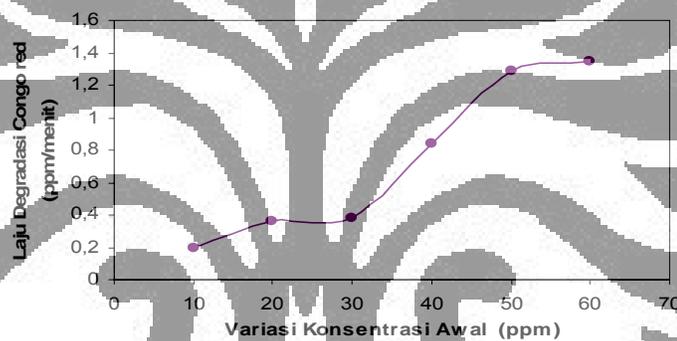
Untuk melihat pengaruh konsentrasi awal *Congo Red* terhadap aktivitas reaktor fotokatalitik dilakukan variasi konsentrasi 10, 20, 30, 40, 50 dan 60 ppm. Larutan *Congo Red* sebanyak 10 ml ditempatkan dalam tabung gelas yang telah dioptimasi lapisannya. Masing-masing diujikan dalam reaktor dan setiap 15 menit sampel diuji dengan spektrofotometer untuk melihat penurunan absorbansi. Gambar 4.10 menunjukkan penurunan masing-masing konsentrasi *Congo Red* selama 150 menit.



Gambar 4.10. Grafik penurunan konsentrasi *Congo Red* dengan variasi waktu 15 menit.

Dari gambar 4.10 terlihat penurunan paling tajam konsentrasi *Congo Red* terjadi pada konsentrasi 50 ppm, dimana pada waktu iradiasi mulai 0 menit sampai 30 menit terjadi penurunan yang cukup tajam dibandingkan konsentrasi 30, 40 dan 60 ppm. Pada konsentrasi 50 ppm juga diperoleh nilai degradasi tertinggi (sebesar 99,0 % selama iradiasi 240 menit) dibandingkan dengan konsentrasi lainnya (data perhitungan % terdegradasi dan koefisien laju reaksi *Congo Red* pada lampiran VII).

Pada gambar 4.11. menunjukkan hubungan antara variasi konsentrasi awal terhadap laju degradasi *Congo Red*.



Gambar 4.11. Hubungan antara konsentrasi awal dengan laju degradasi *Congo Red*.

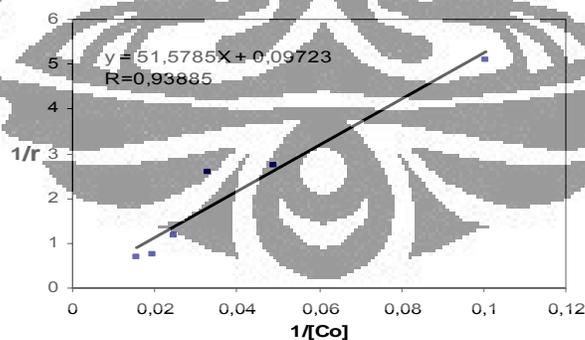
Gambar 4.11 memperlihatkan kecenderungan menaiknya laju degradasi terhadap kenaikan konsentrasi *Congo Red* hingga sampai pada konsentrasi optimum dimana laju degradasi tidak mengalami kenaikan yang cukup berarti. Konsentrasi optimum hasil penelitian ini terdapat pada konsentrasi 50 ppm. Sedangkan pada konsentrasi 60 ppm terjadi juga kenaikan laju degradasi tetapi sangat kecil sehingga cenderung memperlihatkan nilai yang konstan. Laju degradasi menjadi lebih cepat apabila konsentrasi polutan semakin besar, karena semakin tinggi

konsentrasi polutan maka akan semakin banyak konsentrasi polutan yang teradsorpsi ke permukaan katalis sehingga semakin banyak yang akan terdegradasi.

Hasil penelitian yang dilaporkan Al Ekabi dan Nick Serpone⁴¹, menyatakan kecenderungan tidak lagi meningkatnya laju degradasi polutan organik dengan meningkatnya konsentrasi awal, terutama disebabkan kejenuhan fraksi pelingkupan permukaan aktif TiO₂. Hal ini sesuai dengan persamaan kinetika Langmuir-Hinshelwood (L-H) dimana tingkat pelingkupan permukaan katalis tergantung pada tetapan adsorpsi polutan organik pada permukaan katalis. Bila persamaan (L-H) ditransformasi menjadi fungsi invers maka didapat persamaan sebagai berikut :

$$\frac{1}{r} = \frac{1}{k_r} + \frac{1}{k_r K C_0}$$

Dengan memplot $1/r$ terhadap $1/C_0$, didapat hubungan linier dengan intersep k_r^{-1} dan slope (k_r^{-1}, K^{-1}) ^{39,40} seperti pada gambar 4.12.



Gambar 4.12. Hubungan antara invers laju reaksi dengan $1/[C_0]$

Dari gambar 4.12 diperoleh nilai tetapan laju reaksi (k_r) sebesar 1,311 ppm/menit dan harga tetapan adsorpsi (K) sebesar 0,043/ppm. Harga

tetapan laju reaksi ini memberikan gambaran laju maksimum yang diperoleh reaktor fotokatalitik yang digunakan pada penelitian ini.

4.2.3. Uji Kinerja Reaktor terhadap Degradasi *Congo Red*

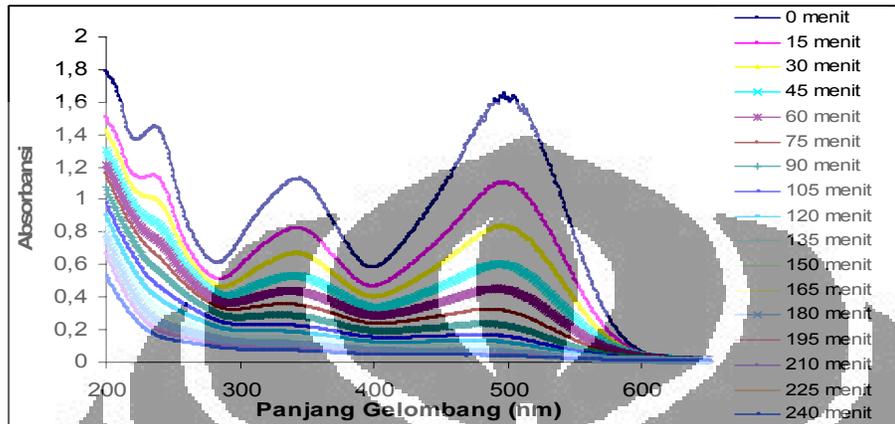
Untuk menguji kemampuan reaktor fotokatalitik dan membuktikan terjadinya penguraian zat warna *Congo Red*, disiapkan larutan *Congo Red* dengan konsentrasi 40 ppm sebanyak 10 ml ditempatkan dalam tabung gelas dengan jumlah lapisan TiO_2 optimal dan diradiasi dengan sinar UV. Selama penyinaran, sampel diukur setiap 15 menit dengan spektrofometer UV-Vis untuk melihat penurunan absorbansi *Congo Red*. *Congo Red* memiliki puncak serapan pada panjang 238 nm, 344 nm dan 498 nm.

Serapan maksimum untuk daerah sinar tampak terjadi pada panjang gelombang 498 nm yang berasal dari transisi elektronik ikatan rangkap terkonjugasi dari struktur molekul *Congo Red*. Warna merah yang tampak dari larutan molekul *Congo Red* menyerap warna hijau dari spektrum sinar tampak dan meneruskan bagian warna merah yang merupakan komplemen dari sinar dengan panjang gelombang 498 nm. Secara visual hasil degradasi zat warna *Congo Red* ditandai dengan pemudaran warna merah menjadi tidak berwarna seperti gambar 4.13



Gambar 4.13. Hasil degradasi *Congo Red* yang diiradiasi sinar UV dengan TiO_2 selama 240 menit.

Terjadinya degradasi *Congo Red* ditunjukkan dengan penurunan intensitas dan hilangnya ketiga puncak serapan karena hilangnya kromofor sebagai akibat proses fotokatalisis (gambar 4.14.)

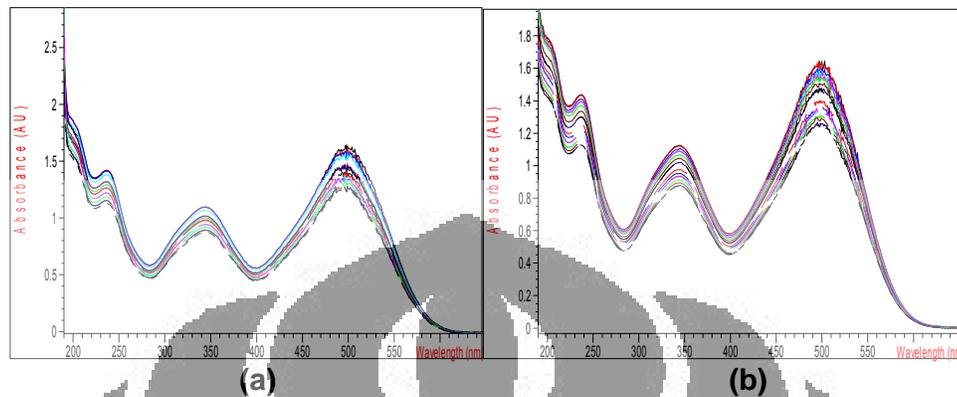


Gambar 4.14. Spektrum absorpsi *Congo Red* konsentrasi 40 ppm menggunakan sinar UV dengan TiO_2

Dari gambar 4.14 tampak bahwa semakin bertambahnya waktu iradiasi maka intensitas puncak serapan pada panjang gelombang 238, 344, 498 nm semakin turun dan akhirnya hilang sama sekali. Penurunan puncak yang tajam dan lebih cepat terjadi pada panjang gelombang 498 nm. Hal ini terjadi karena sistem ikatan rangkap terkonjugasi maupun gugus ausokromnya lebih peka terhadap radiasi maupun proses fotokatalitiknya. Hilangnya ketiga puncak selama iradiasi 240 menit mengindikasikan bahwa *Congo Red* telah terdegradasi secara sempurna akibat proses reaktor fotokatalitik (data penurunan konsentrasi pada lampiran VIII).

Untuk membandingkan degradasi *Congo Red* secara fotokatalitik, dengan hilangnya *Congo Red* karena fotolisis, atau katalisis perlu dilakukan percobaan kontrol, dengan diiradiasi UV tanpa TiO_2 seperti

pada gambar 4.15a dan menggunakan TiO_2 yang tidak diiradiasi UV (*dark*) seperti pada gambar 4.15b.



Gambar 4.15. Spektrum absorpsi *Congo Red* konsentrasi 40 ppm (a) Diiradiasi UV tanpa TiO_2 dan (b) TiO_2 tanpa sinar UV.

Gambar 4.15 memperlihatkan spektrum absorpsi larutan *Congo Red* pada percobaan hanya dengan sinar UV tanpa kehadiran katalis (a) dan dengan kehadiran TiO_2 tetapi tanpa sinar UV (b) yang secara keseluruhan dapat diinterpretasikan sebagai tidak menunjukkan penurunan konsentrasi *Congo Red* yang signifikan. Hasil percobaan kontrol ini menunjukkan bahwa proses fotolisis (a) atau katalisis (b) saja tidak memberikan kontribusi yang signifikan terhadap hilangnya molekul *Congo Red*, dan membuktikan bahwa hilangnya atau rusaknya molekul *Congo Red* benar diakibatkan oleh proses fotokatalisis.

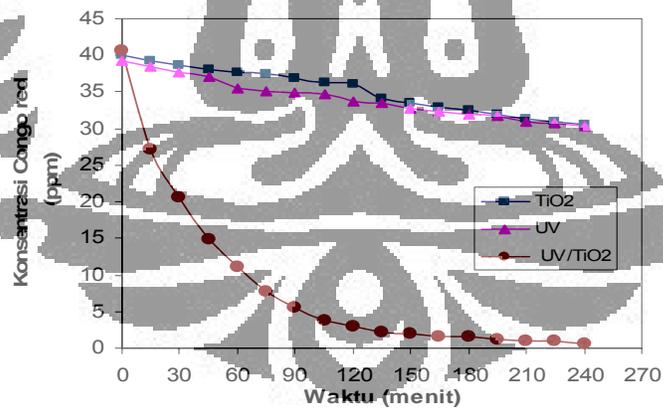
4.3. Penentuan Senyawa Intermediet

Untuk mempelajari kemungkinan terbentuknya senyawa intermediet hasil degradasi zat warna *Congo Red* pada proses fotokatalitik dilakukan dengan mengukur larutan sebelum, selama dan sesudah proses fotokatalisis. Adapun parameter yang diukur adalah:

1. Konsentrasi *Congo Red*, dengan metoda spektrofotometri.
2. Pengukuran nilai pH
3. Pengukuran nilai daya hantar listrik (DHL)
4. Keberadaan senyawa intermediet hasil degradasi *Congo Red*, dengan menggunakan HPLC.

4.3.1. Pengukuran Konsentrasi Hasil Degradasi *Congo Red*

Penurunan konsentrasi hasil degradasi *Congo Red* pada proses fotokatalitik dan perlakuan percobaan kontrol, yaitu sistem yang diiradiasi UV tanpa TiO_2 (fotolisis) dan TiO_2 tanpa sinar UV (katalisis), diamati dengan menggunakan larutan *Congo Red* pada konsentrasi 40 ppm dengan volume 10 mL. Percobaan dilakukan pada reaktor fotokatalitik sistem *batch* yang dibubling udara dari aerator, dan hasilnya ditunjukkan pada gambar 4.16.

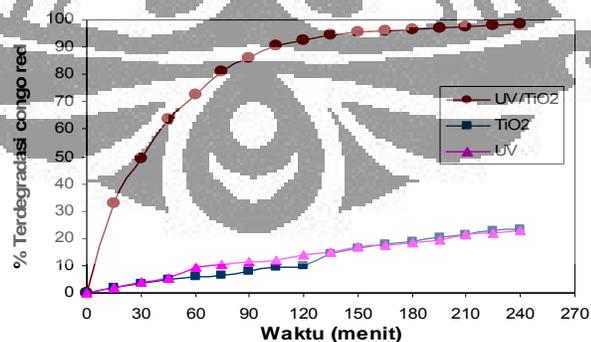


Gambar 4.16. Grafik penurunan konsentrasi hasil degradasi *Congo Red*

Dari gambar 4.16 ditunjukkan bahwa pada percobaan kontrol yaitu TiO_2 tanpa iradiasi UV dan sinar UV tanpa TiO_2 penurunan konsentrasi yang terjadi relatif sangat kecil. Sedangkan pada proses yang diiradiasi UV

dengan keberadaan TiO_2 terjadi penurunan konsentrasi yang cukup tajam dari konsentrasi 40 ppm menjadi 0,5 ppm setelah iradiasi selama 240 menit. Penurunan konsentrasi yang cukup tajam pada menit-menit awal iradiasi karena terjadinya proses difusi yaitu Bergeraknya suatu molekul dari daerah konsentrasi tinggi ke daerah konsentrasi rendah. Jika konsentrasi masih tinggi maka jumlah molekul reaktan yang terabsorpsi pada permukaan katalis akan besar sehingga mempercepat terjadinya proses degradasi *Congo Red*.

Gambar 4.17 memperlihatkan grafik hubungan antara tingkat % *Congo Red* terdegradasi terhadap waktu. Terlihat nilai persentase degradasi *Congo Red* menggunakan katalis TiO_2 tanpa sinar UV hanya sebesar 23,55 %. Ini menunjukkan bahwa tanpa iluminasi UV katalis TiO_2 tidak aktif, tidak menghasilkan spesies pengoksidasi (radikal hidroksil, $\cdot\text{OH}$), yang merusak molekul *Congo Red*. Namun permukaan TiO_2 mempunyai kemampuan menyerap *Congo Red*, sehingga sebagian *Congo Red* menghilang dari larutan.



Gambar 4.17. Grafik % Degradasi *Congo Red* terhadap waktu (Co:40 ppm variasi waktu 15 menit)

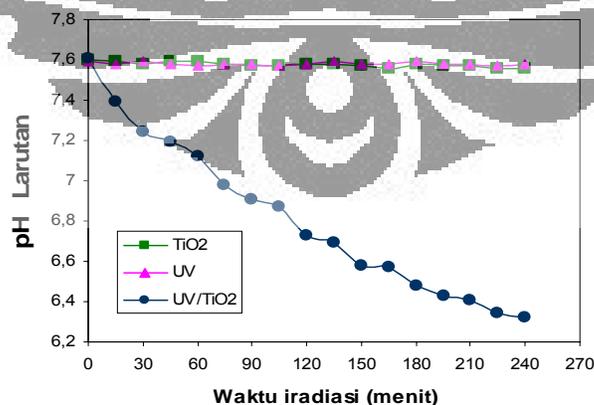
Pada proses yang diiradiasi sinar UV tanpa keberadaan katalis TiO_2 nilai persentase penghilangan *Congo Red* hanya sebesar 22,78 %.

Hal ini menunjukkan foton dari sinar lampu UV yang digunakan tidak mampu mendegradasi senyawa *Congo Red* dengan baik.

Pada proses fotokatalitik nilai persentase penurunan *Congo Red* adalah sebesar 97,91 % (data perhitungan % terdegradasi pada lampiran VIII). Hal ini membuktikan bahwa adanya energi foton dari lampu UV yang mengenai permukaan katalis TiO_2 mengakibatkan adanya elektron yang tereksitasi dari pita valensi ke pita konduksi meninggalkan *hole* pada pita valensi. Elektron pada pita konduksi bereaksi dengan molekul oksigen membentuk ion superoksida ($\text{O}_2^{\cdot-}$) yang selanjutnya membentuk radikal hidroksil ($\cdot\text{OH}$) yang sangat reaktif menyerang senyawa *Congo Red* sehingga mampu mendegradasi secara sempurna.

4.3.2. Pengukuran Nilai pH

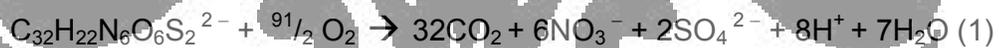
Dengan menggunakan sistem percobaan yang sama dengan yang diuraikan sebelumnya, nilai pH larutan diukur pada selang waktu tertentu selama proses berlangsung. Hasil pengukuran pH larutan tersebut dapat dilihat pada gambar 4.18.



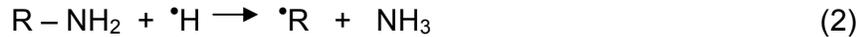
Gambar 4.18. Perubahan pH larutan selama iradiasi larutan *Congo Red*

Gambar tersebut menyatakan pada sistem reaktor yang diiradiasi UV tanpa TiO₂ dengan pH awal larutan 7,60 dan sistem yang menggunakan TiO₂ tanpa diiradiasi UV dengan pH awal 7,59. Setelah pengamatan selama 240 menit ternyata tidak ada perubahan pH larutan. Sedangkan pada sistem reaktor yang diiradiasi UV menggunakan TiO₂ dengan pH awal 7,59 mengalami penurunan pH larutan menjadi 6,32 setelah diiradiasi selama 240 menit. (data nilai pH pada lampiran IX). Penurunan pH ini akibat dari reaksi fotodegradasi *Congo Red* terbentuk senyawa yang bersifat asam. Ini sesuai dengan penelitian terdahulu yang dilaporkan oleh Lachheb *et.al*¹¹ bahwa pH larutan zat warna Azo hasil reaksi fotokatalitik cenderung menurun (bersifat semakin asam).

Kemungkinan reaksi oksidasi molekul *Congo Red* dapat dilihat pada reaksi (1) dibawah ini:



Dari reaksi (1) terlihat bahwa untuk setiap molekul *Congo Red* yang terdegradasi sempurna akan menghasilkan delapan proton (H⁺) yang akan menurunkan pH larutan. Tanaka *et.al*⁴² melaporkan bahwa pada reaksi degradasi zat warna *Orange G* dan *Acid Yellow 17*, pembentukan ion sulfat dan ion amonium terjadi secara bersamaan sehingga akan menurunkan pH awal reaksi dan kemudian bertahan pada pH konstan. Kemungkinan reaksi lain yang terjadi dalam larutan adalah reaksi pengikatan proton, terutama dari degradasi gugus amino sehingga meningkatkan pembentukan amonia sebagai ion amonium seperti reaksi (2) & (3) berikut :



Pada reaksi (2) & (3) menjelaskan pembentukan ion amonium (NH_4^+) melalui serangan atom radikal hidrogen ($\cdot H$) terhadap atom nitrogen pada gugus amino.

Radikal atom hidrogen dapat dihasilkan oleh reaksi redoks (4), reaksi fotoreduksi proton (5), atau oleh reaksi asam organik dengan *hole* (6) seperti pada reaksi dibawah ini:



Untuk zat warna Azo dapat terjadi melalui dua tahap proses reduksi pada perubahan ikatan rangkap ($-N=N-$) menjadi molekul nitrogen seperti pada reaksi (7) dan (8).



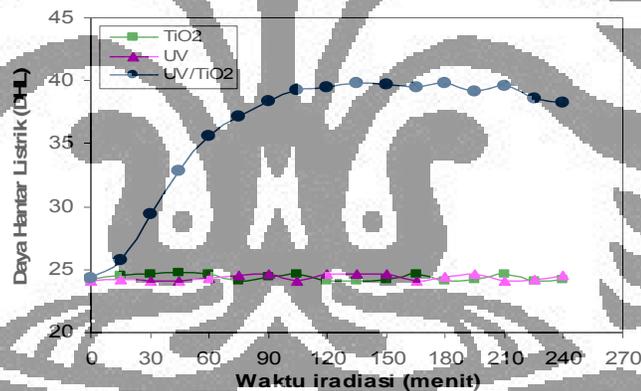
Sedangkan nitrogen dalam gugus amino dapat membentuk ion NH_4^+ secara spontan, dan kemudian dengan sangat lambat teroksidasi membentuk ion nitrat.

4.3.3. Pegukuran Nilai Daya hantar Listrik

Daya hantar listrik (DHL) dalam air merupakan indikator keberadaan ion-ion terlarut yang berasal dari garam-garam anorganik dan atau mineral terlarut. Bahan organik terlarut seperti lemak, minyak, dan

alkohol tidak bisa menghantarkan arus listrik karena senyawa tersebut tidak terurai menjadi ion-ion di dalam air. Pengertian daya hantar listrik (konduktifitas) suatu larutan adalah kemampuan larutan tersebut untuk menghantarkan arus listrik dimana arus listrik di dalam air ditimbulkan adanya anion dan kation terlarut seperti klorida, kalsium, natrium, sulfat dan nitrat oleh karena itu daya hantar listrik suatu larutan tergantung pada konsentrasi ion-ion terlarut.

Analisis daya hantar listrik larutan selama degradasi *Congo Red* dilakukan pada larutan *Congo Red* dengan konsentrasi 40 ppm dan kondisi seperti dijelaskan dalam sub bab sebelumnya. Hasil pengamatan yang dilakukan dapat dilihat pada gambar 4.19



Gambar 4.19. Nilai daya hantar listrik larutan selama iradiasi larutan *Congo Red*

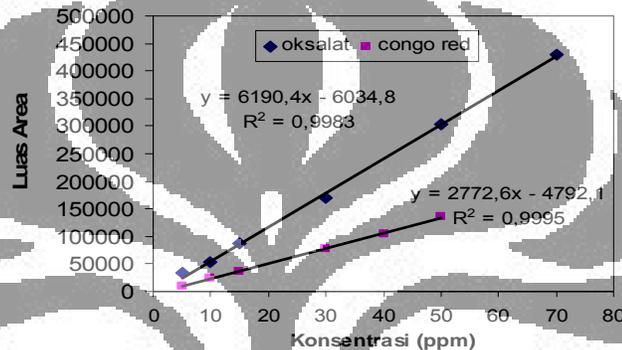
Dari gambar 4.19 terlihat pada sistem reaktor dengan TiO₂ tanpa iradiasi UV dan iradiasi UV tanpa TiO₂ selama proses degradasi tidak mengalami kenaikan nilai DHL. Sedangkan pada sistem reaktor yang menggunakan TiO₂ diiradiasi UV selama 240 menit menunjukkan adanya kenaikan nilai DHL yang cukup tajam (data nilai DHL pada lampiran IX). Kenaikan nilai DHL ini menjelaskan bahwa pada proses fotokatalitik terbentuk ion-ion

hasil dari degradasi molekul *Congo Red*, dimana setiap molekul *Congo Red* jika teroksidasi sempurna menghasilkan 6 mol ion nitrat (NO_3^-) dan 2 mol ion sulfat (SO_4^{2-}) serta 8 proton (H^+) seperti pada reaksi (1).

4.3.4. Analisis Senyawa Intermediet Hasil Degradasi *Congo Red* dengan HPLC

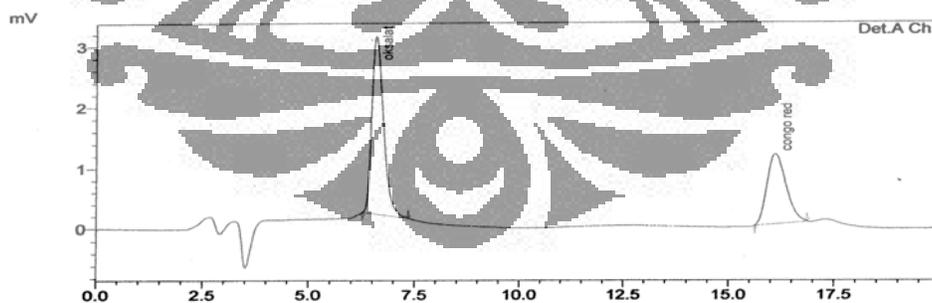
Hasil penelitian Tanaka *et. al*⁴² melaporkan bahwa dari degradasi zat warna dengan proses fotokatalitik ditemukan beberapa asam organik sebagai intermediet alifatis. Produk utamanya adalah asam format dan asam asetat. Asam organik lain yang terdeteksi adalah asam oksalat, asam gliksalat, asam glikolat dan asam malonat. Pembentukan asam-asam ini selama proses degradasi terjadi setelah terbukanya cincin aromatis dan naftalena. Sedangkan hasil yang dilaporkan Spadaro⁴³ memperkirakan kemungkinan hasil degradasi zat warna oleh radikal hidroksil menghasilkan asam oksalat dan senyawa organik lain seperti benzena, nitrobenzena, CO_2 dan lainnya tergantung pada struktur molekul zat warna. Berdasarkan laporan hasil penelitian terdahulu maka kami memperkirakan hasil degradasi zat warna *Congo Red* secara fotokatalitik mengalami penguraian menjadi senyawa lain yang diduga salah satunya adalah asam oksalat. Untuk membuktikan keberadaan asam oksalat hasil degradasi *Congo Red* maka diidentifikasi menggunakan HPLC. Sampel yang diuji dan diidentifikasi dengan HPLC adalah zat warna *Azo Congo Red* konsentrasi 50 ppm, sebanyak 10 ml, yang ditempatkan dalam tabung gelas dengan lapisan katalis optimal dan dijalankan dalam reaktor fotokatalitik dengan variasi pengambilan sampel setiap 30 menit.

Untuk keperluan penghitungan kuantitatif, disiapkan larutan standar asam oksalat dengan konsentrasi 5, 10, 15, 30, 50 dan 70 ppm dan larutan standar *Congo Red* dengan konsentrasi 5, 10, 15, 30, 40 dan 50 ppm. Data luas area konsentrasi larutan standar asam oksalat dan *Congo Red* (lampiran X) Hubungan antara konsentrasi dan luas area yang berupa garis lurus ditunjukkan seperti pada gambar 4.20.



Gambar 4.20. Grafik standar larutan asam oksalat dan *Congo Red*

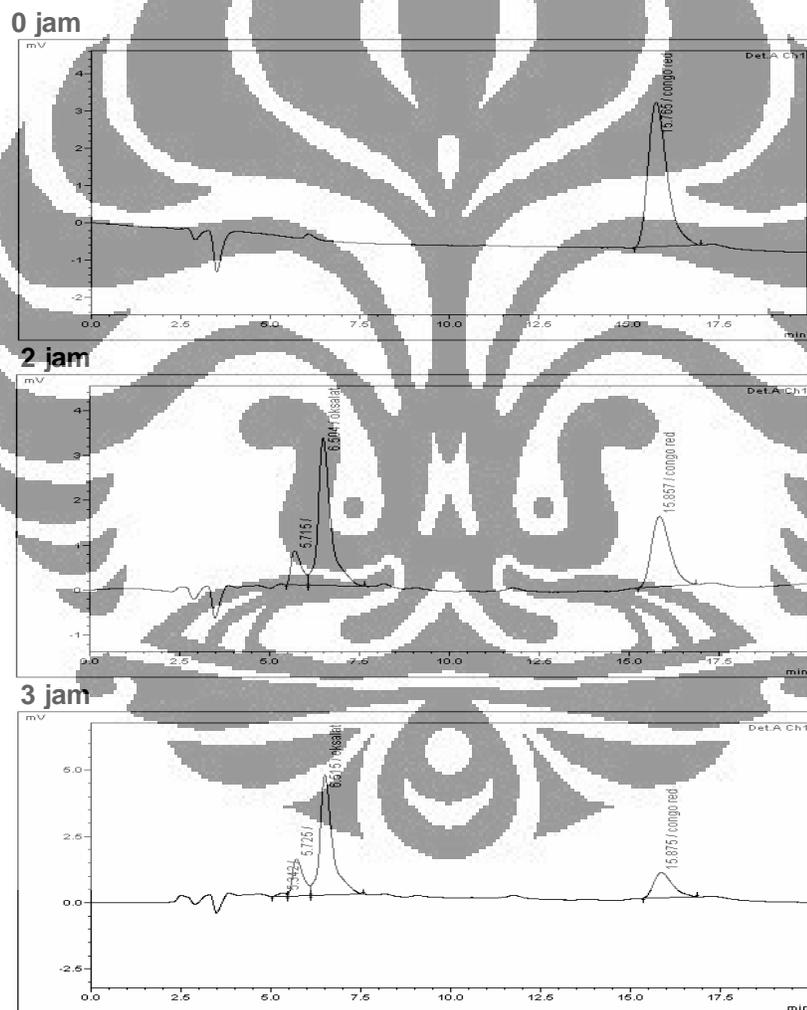
Contoh kromatogram campuran larutan asam oksalat ada pada waktu retensi 6,568 menit dan *Congo Red* ada pada waktu retensi 16,094 menit dapat dilihat dari gambar 4.21



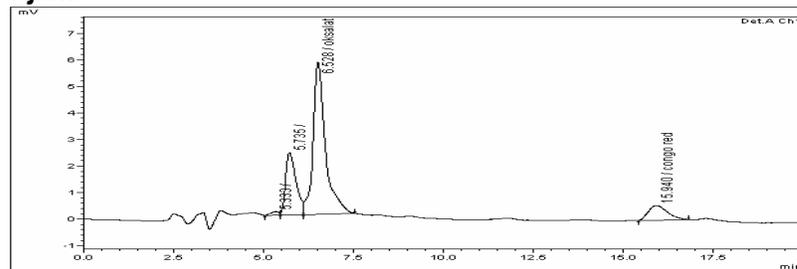
Gambar 4.21. Kromatogram campuran Larutan standar asam oksalat, *Congo Red* dengan konsentrasi masing-masing 15 ppm.

Kondisi operasi HPLC menggunakan kolom Shim-Pack VP ODS (4,6 x 250 mm) sebagai fasa diam yang bersifat non polar dengan suhu kolom 45 °C dan fase geraknya campuran metanol : aquabidest (10 : 90) dengan asam fosfat pH 3,5 dengan kecepatan alir 1 mL /menit serta volume injeksi 20 µL (data kondisi operasi HPLC terdapat pada lampiran XIII)

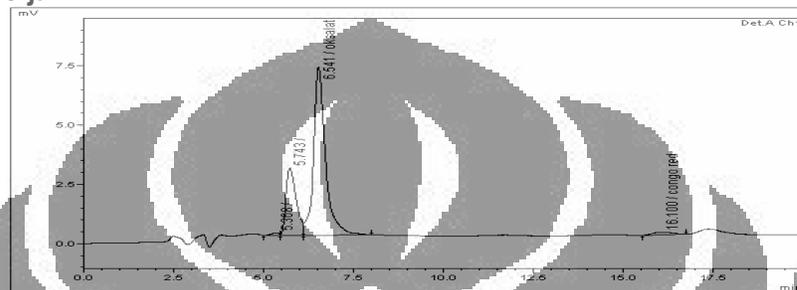
Identifikasi keberadaan senyawa intermediet hasil degradasi dilakukan dengan membandingkan waktu retensi puncak hasil degradasi dengan waktu retensi standar. Larutan *Congo Red* yang didegradasi dengan reaktor fotokatalitik (UV/TiO₂) selama 690 menit (11,5 jam) setelah dianalisis dengan HPLC dengan kondisi yang sama seperti larutan standar menghasilkan kromatogram-kromatogram yang dapat dilihat pada gambar 4.22.



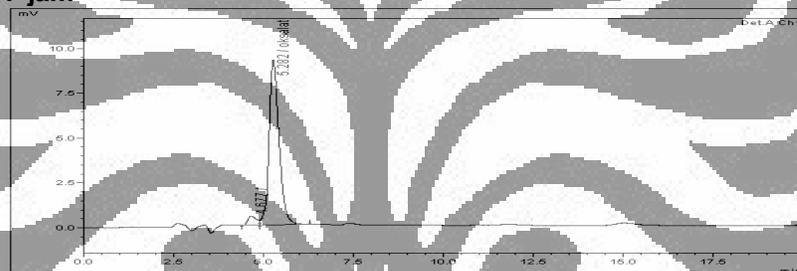
4 jam



5 jam



7 jam



11,5 jam



Gambar 4.22. Kromatogram larutan *Congo Red* hasil degradasi secara Fotokatalitik pada konsentrasi 50 ppm (data kondisi operasi HPLC sama dengan data kondisi operasi HPLC untuk larutan standar)

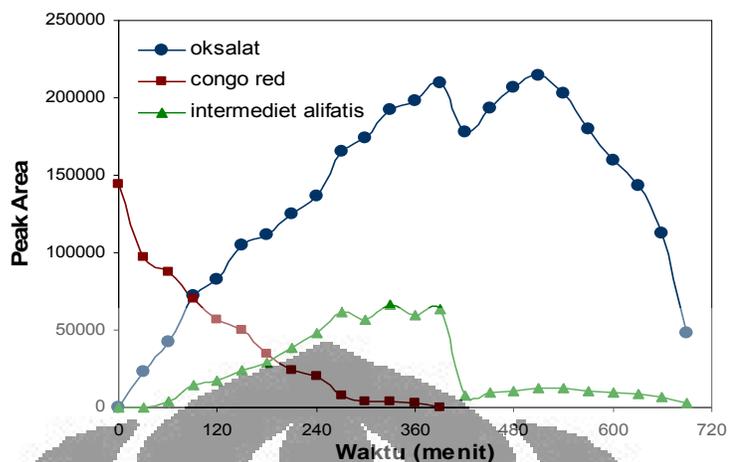
Dari gambar 4.22 dapat dijelaskan bahwa larutan *Congo Red* pada awal sebelum diiradiasi (0 jam) hanya terdapat satu puncak pada waktu retensi 15,765 menit, yakni puncak yang menandakan keberadaan *Congo Red*. Setelah *Congo Red* mengalami degradasi secara fotokatalitik selama 30

menit mulai muncul puncak pada 6,488 menit yang diperkirakan senyawa intermediet, dimana setelah dibandingkan waktu retensinya dengan larutan campuran standar ternyata mendekati waktu retensi asam oksalat yaitu 6,568 menit sehingga dapat disimpulkan puncak tersebut adalah puncak asam oksalat. Selama proses degradasi berlangsung dan dengan semakin bertambah waktu irradiasi (390 menit) maka semakin besar luas puncak asam oksalat yang berarti konsentrasi asam oksalat meningkat.

Setelah iradiasi 60 menit, peningkatan puncak asam oksalat pada waktu retensi 6,496 menit diikuti dengan peningkatan puncak pada waktu retensi 5,711 menit. Puncak dengan waktu retensi 5,711 menit, diasumsikan sebagai intermediet alifatis yang bersifat lebih polar dari pada molekul asam oksalat, sehingga lebih dulu keluar dari kolom bersama fase gerak yang polar. Puncak asam oksalat dan puncak intermediet alifatis semakin menurun dengan bertambahnya waktu iradiasi 690 menit (data penurunan kadar asam oksalat dan kadar intermediet alifatis pada lampiran XI). Sedangkan puncak *Congo Red* semakin menurun dan lebih dahulu menghilang setelah iradiasi 390 menit (data kromatogram keseluruhan terdapat pada lampiran XIV). Hal ini menunjukkan bahwa asam oksalat yang terdeteksi dalam penentuan dengan HPLC berasal dari degradasi *Congo Red* dan telah termineralisasi secara fotokatalitik.

4.4. Mekanisme Reaksi Penguraian Zat Warna Azo *Congo Red*

Pada gambar 4.23 menjelaskan komposisi hasil degradasi *Congo Red* secara fotokatalitik dan terbentuknya senyawa intermediet seperti asam oksalat dan intermediet alifatis.

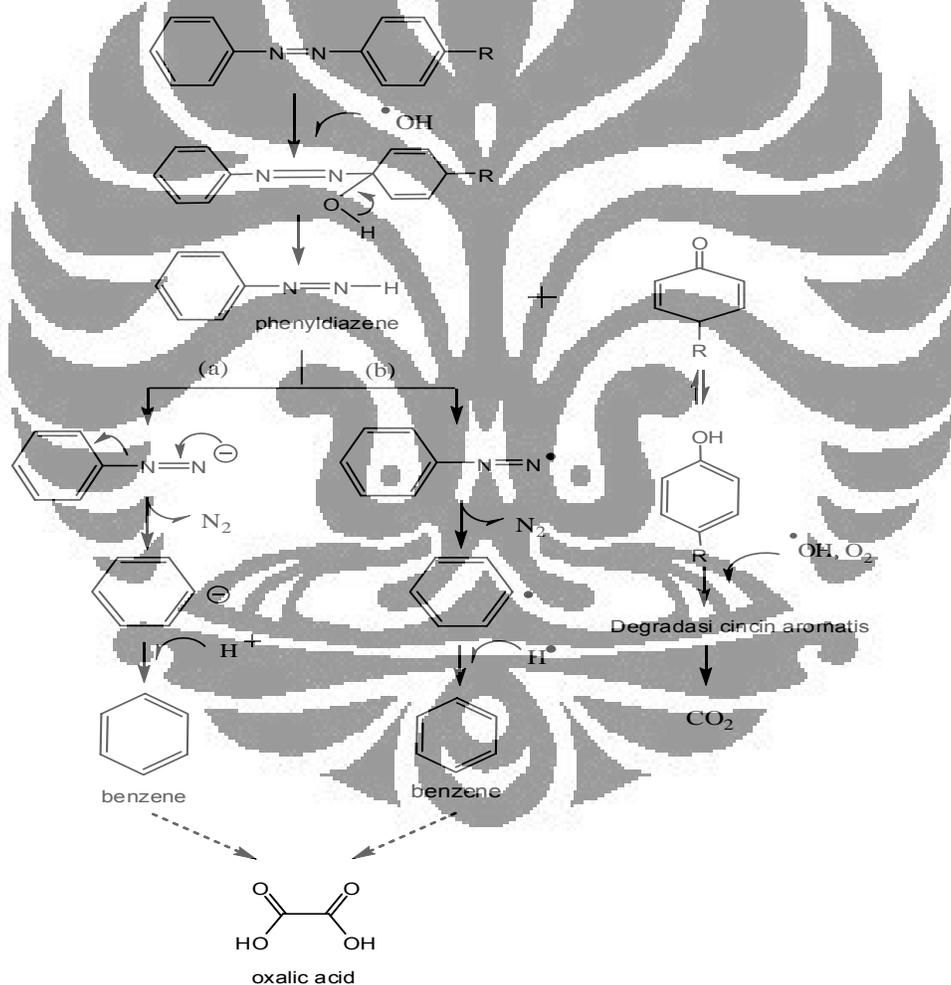


Gambar 4.23. Degradasi *Congo Red* secara fotokatalitik dan pembentukan senyawa intermediet.

Pada percobaan ini, hasil degradasi *Congo Red* menghasilkan senyawa intermediet yakni asam oksalat yang paling dominan dan juga menghasilkan intermediet alifatis terlihat pada gambar 4.23.

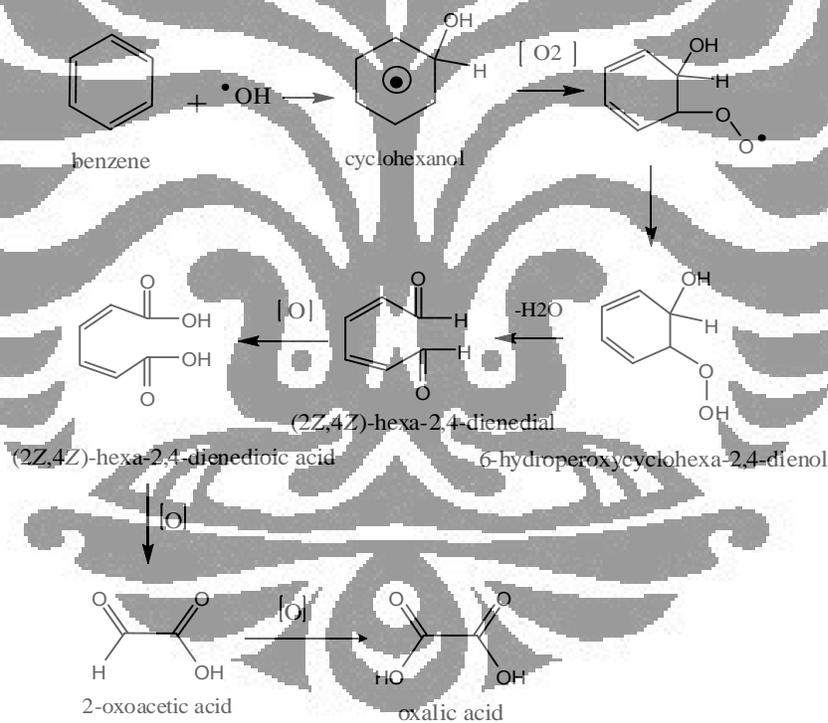
Kemungkinan mekanisme penguraian zat warna Azo secara fotokatalitik melalui pembentukan benzena akibat adanya serangan radikal hidroksil pada atom Karbon (C) ke-empat dari cincin tersubstitusi gugus aoksokrom, kemudian terdegradasi menghasilkan fenildiazina dan suatu senyawa fenoksi⁴⁴. Kemungkinan mekanisme pada penguraian fenildiazina juga bisa melalui mekanisme ionik. Akibat adanya pemanasan yang berasal dari lampu UV, maka fenildiazina dengan mudah terurai lebih lanjut membentuk benzena. Kemudian benzena akan terdegradasi lebih lanjut menjadi asam oksalat seperti pada jalur (a). Sedangkan penguraian fenildiazina melalui mekanisme radikal seperti pada jalur (b), maka fenildiazina akan terurai menjadi radikal fenildiazina. Karena radikal fenildiazina yang terbentuk ini juga tidak stabil maka terurai menjadi radikal fenil dan molekul nitrogen (N₂). Radikal fenil yang terbentuk

bereaksi dengan radikal hidrogen ($\bullet\text{H}$) sehingga membentuk benzena. Selanjutnya benzena akan terdegradasi lebih lanjut menjadi asam oksalat dengan mekanisme seperti pada gambar 4.24. Sedangkan pada senyawa fenoksi dapat membentuk senyawa fenolik yang kemudian bereaksi dengan radikal hidrosil ($\bullet\text{OH}$) dan oksigen terlarut (O_2). Reaksi inilah yang mengawali terjadinya degradasi cincin aromatis dan setelah mengalami beberapa tahap reaksi akan dihasilkan CO_2 .



Gambar 4.24. Prediksi mekanisme reaksi pembentukan Benzena hasil degradasi zat warna Azo oleh radikal hidrosil melalui mekanisme radikal dan mekanisme ionik.

Benzena yang terbentuk selanjutnya diserang oleh radikal hidroksil ($\bullet\text{OH}$) membentuk sikloheksanol dan bereaksi dengan molekul oksigen membentuk suatu senyawa radikal yang terurai menjadi 6-hidroperoksi sikloheksa-2,4-dienol kemudian mengalami pelepasan H_2O membentuk (2Z,4Z)-heksa-2,4-dienal dan mengalami oksidasi menjadi asam (2Z,4Z)-heksa-2,4-dienadioat. Asam (2Z,4Z)-heksa-2,4-dienadioat mengalami oksidasi lagi menjadi asam 2-oksosasetat yang akhirnya mengalami oksidasi lebih lanjut menjadi asam oksalat seperti pada gambar 4.25.



Gambar 4.25. Mekanisme reaksi pembentukan asam oksalat dari benzena oleh radikal hidroksil⁴⁴.

4.5. Quantum Yield

Dengan mengasumsikan sinar UV yang digunakan sebanding dengan panjang gelombang pada $\lambda = 365 \text{ nm}$ dan Lampu UV *black light* yang digunakan memiliki intensitas yang diabsorpsi secara total rata-rata sebesar $232 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ maka nilai *quantum yield* dari proses fotokatalitik dapat ditentukan. Nilai *quantum yield* (Φ) fotodegradasi *Congo Red* sebesar 77 % (data perhitungan dapat dilihat pada lampiran XII). Nilai *quantum yield* akan naik dengan meningkatnya konsentrasi awal hingga pada konsentrasi tertentu, dimana nilai *quantum yield* akan konstan. Keadaan tidak menaikinya lagi nilai *quantum yield* menunjukkan nilai efisiensi optimum dari reaktor fotokatalitik yang digunakan pada percobaan ini.



BAB V

KESIMPULAN DAN SARAN

5.1. Kesimpulan

Berdasarkan hasil penelitian maka dapat disimpulkan hal-hal sebagai berikut :

1. Hasil karakterisasi katalis TiO_2 yang diimmobilisasi pada dinding bagian dalam tabung gelas dengan XRD merupakan kristal dengan struktur *anatase* dan ukuran partikel TiO_2 sekitar 8,99 nm.
2. Hasil uji optimasi reaktor diperoleh jumlah lapisan optimum sebanyak delapan lapis TiO_2 , dengan nilai koefisien laju reaksi, k' sebesar 0,02884/menit.
3. Laju degradasi *Congo Red* meningkat dengan semakin tingginya konsentrasi awal hingga mencapai konsentrasi optimum pada 50 ppm dimana laju degradasi cenderung tidak mengalami kenaikan lagi, dengan prosentase degradasi mencapai 99,0 %.
4. Degradasi *Congo Red* ditunjukkan dengan adanya penurunan konsentrasi *Congo Red*, penurunan pH, kenaikan daya hantar listrik dan terbentuknya asam oksalat sebagai senyawa intermediet.
5. Asam oksalat merupakan produk senyawa intermediet hasil degradasi *Congo Red* yang terdeteksi dengan HPLC dan akan mengalami degradasi kembali dengan ditandai adanya penurunan kadar asam oksalat selama iradiasi 11,5 jam.

6. Tetapan laju degradasi *Congo Red* yang diperoleh, k_r sebesar 1,311ppm/menit dan tetapan adsorpsi, K sebesar 0,043/ppm sedangkan efisiensi reaktor fotokatalitik yang diperoleh dari nilai *quantum yield* sebesar 77%.

5.2. Saran

Berdasarkan hasil penelitian yang telah dilakukan, saran yang dapat dikemukakan :

1. Diperlukan waktu yang relatif lama untuk mendegradasi zat warna *Congo Red* untuk itu perlu dilakukan usaha dalam merancang reaktor fotokatalitik yang lebih efisien dan efektif agar proses degradasinya menjadi lebih cepat.
2. Diperlukan penelitian lebih lanjut pada penelitian selanjutnya dengan menganalisis intermediet-intermediet lain sehingga dapat menjelaskan mekanisme yang lebih sempurna dan dapat menjelaskan setiap langkah intermediet sebelum menjadi CO_2 dan H_2O .

DAFTAR PUSTAKA

1. Sugiarto, *Dasar-dasar pengolahan Air Limbah*, UI Press, Jakarta, (1987).
2. Weavers, L.K., N. Malmstadt, and M.R. Hoffmann, Kinetics and Mechanism of Pentachlorophenol of Degradation by Sonication, Ozonation, and Sonolytic Ozonation, *Environ. Sci. Technol.* **34**, (2000), 1280-1285.
3. Ruppert, G., and R. Bauer, UV-O₃, UV-H₂O₂, UV-TiO₂ and The Photo-fenton Reaction Comparison of advanced Oxidation Processes for Waste Water Treatment, *Chemosphere*, **28** (8), (1994), 1447-1454.
4. Wu. J, Xingwang F, Yongke H, Jun L, Oxidative Decomposition of Pentachlorophenol in Aqueous Solution, *Radiat. Phys. Chem.*, **54** (4), (1998), 411-415.
5. Getoff, N., Radiation-induced Degradation of Water Pollutants-state of Art, *Radiat. Phys. Chem.*, **47** (4), (1996), 581-593.
6. Fujishima, A. dan Honda, K., Electrochemical Photolysis of Water at Semiconductor Electrode, *Nature*, **238**, (7), (1972), 37-38.
7. Mills, A., Davies, R.H., dan Worsley, D., Water Purification Semiconductor Photocatalysis, *Chem.Soc.Rev.*, (1993), 417-425.
8. Dingwang, C., Fengmei, L., & Ray. A.K., External and Internal Mass Transfer Effect on Photocatalytic Degradation, *Cat. Today* **65**, (2001), 475-485.
9. Linsebigler, A.L., Guangquan L., & John T.Y., Photocatalysis on TiO₂ Surface : Principles, Mechanism and Selected Results, *Chem. Rev.*, **95**, (1995), 735-758.
10. Stylidi, M., Dimitris I.K., & Xenophon E.V., Pathways of Solar Light Induced Photocatalytic Degradation of Azo Dyes in Aqueous TiO₂ Suspensions, *App. Catalysis B: Environmental*, **40**, (2003), 271-286.
11. Lachhep, M., Eric P., Ammar H., Mohamed K., Eliamame E., Chantal., & Jean M.H., Photocatalytic Degradation of various Type of Dyes (Alizarin S, Crocein Orange G, Methyl Red, Congo Red, Methylene Blue) in Water by UV- Irradiated Titania, *App. Catalysis B: Environmental*, **39**, (2002), 75-90.

12. Fujishima, A., Rao, T.N, and Tryk, D.A., Titanium Dioxide Photocatalysis, *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochem. Rev.* **1**, (2000), 1-21.
13. Dijkstra, M.F.J., Buwalda, H., De Jong, A.W.F, Meliorien, A., Wilkenman, J.G.M & Beenackers, A.A.C.M., Experimental Comparison of Three Reactor Designs for Photocatalytic Water Purification, *Chem. Engin. Sci.*, **56**, (2001), 547-555.
14. Kamat, P.V., Photochemistry on Nonreactive and Reactive (Semiconductor) Surface, *Chem. Rev.*, **93**, (1993), 267-300.
15. Mills, A., & Le Hunte, S., An Overview of Semiconductor Photocatalysis, *J. Photochem. Photobial.A: Chemistry*, **108**, (1997), 1-35.
16. Fessenden, R.J., & J.S. Fessenden, *Kimia Organik*, Jilid 2, Ed.3, Erlangga, Jakarta, (1986), 441-450.
17. Ismono, *Cara-cara Optik Dalam Analisa Kimia*, Dep. Kimia ITB, (1979), 3-14.
18. Lystyarini, A., Pengurangan Kadar Warna dengan Metode Oksidasi Fotokimia UV/H₂O₂, Karya Utama Sarjana Kimia FMIPA, UI, (2001)
19. Ismaningsih, Nn., *Pengantar Kimia Zat Warna*, Institut Teknologi Tekstil, Bandung, (1979), 70-80.
20. MSDS Congo Red, Environmental Health and Safety, USA, (1999).
21. Cooper, W.J., Sunlight-induced photochemistry of humic substances in natural waters: major reactive species, (Suffet, I.H., and macCarty P, Eds.) in Aquatic humic substances, Influence of Fate and Treatment of Pollutants, Advances in Chemistry Series, *American Chemical Society*, Washington, DC, (1989).
22. Schwarzenbach, R.P, PM. Gschwend and D.M imboden, *Environmental Organic Chemistry*, John Wiley & Son, Inc, (1993), 436-471.
23. Hoigne, J., B.C. Faust, W.R. Haag, F.E. Scully, Jr., and R.G. Zepp, Aquatic humic substances as source and sinks of photochemically produced transient reactants, (Suffet, I.H., and mcCarty, P, Eds.) in Aquatic humic substances, Influence of Fate and Treatment of Pollutants, Advances in Chemistry Series, *American Chemical Society*, Washington, DC, (1986)

24. Takeda, Y., Waste water treatment by ultraviolet light irradiation, UNDP/ IAEA/ RCA regional training Course on Application of Radiation Processing for Decontamination of Liquid wastes, Takasaki radiation chemistry research Establishment *Jaeri*, July 10-21, (1995), 100-120.
25. Sopyan, I, Fotokatalisis Semikonduktor : Teori dan terapan, Majalah BPPT Teknologi, LXXXVI, (1998).
26. Kroschwitz, J.I., Howe-Grant, M., eds., *Encyclopedia of Chemical Technology*, 4th ed., Vol.18, John Wiley & Sons, New York, (1996), p. 592-593 dan 820-834.
27. Ibach, H., & Luth, H., Solid State Physics, yang dikutip oleh Ratna, Studi Degradasi fotokatalitik Fenol dengan Katalis Suspensi TiO₂ terhadap Variasi Volume dan Intensitas, Skripsi Sarjana Ilmu Kimia, FMIPA, UI, (2001).
28. Van Vlack, L.H., alih bahasa: Striati D., *Ilmu dan Teknologi Bahan. Ilmu Logam dan Bukan Logam*, Edisi 5, Erlangga, Jakarta, (1992), hal.161-193.
29. A. Fujishima, K., Hashimoto, T., Watanabe, *TiO₂ Photocatalysts Fundamental and Applications*, BKC, Inc., Japan, (1999).
30. Linsebigler, A.L, L Guangquan, and J.T. Yates. Jr. Photocatalysis on TiO₂ surfaces : Principles, Mechanism, and Selected Result, *Chem. Rev*, **95**, (1995), 735-758.
31. E. Pramauro, A.B. Prevot, M. Vincenti, G. Brizzolesi, Photocatalytic Oxidation Degradation of 4-Cholophenol in aerated Aqueous Solutions Containing TiO₂ Suspension, *Environ. Sci. Technol.* **31**, (1997), 3126-3131.
32. Miyata, T., Radiation chemistry of water systems, UNDP/ IAEA/ RCA regional Training Course on Application of Radiation Processing for Decontamination of Liquid wastes, Takasaki Radiation Chemistry Research Establishment *Jaeri*, July 10-21, (1995), 70-76.
33. Hoffmann, M.R., S.T.Martin, W. Choi, and D.W. Bahnemann, Environmental Application of semiconductor photocatalysis, *Chem. Rev.*, **95**, (1995), 69-96.
34. Lizhong, S., & Bolton, R., Determination of The Quantum Yield for The Photochemical Generation of Hydroxyl Radicals in TiO₂ Suspension, *J.Phys.Chem*, **100**, (1996), 4127-4134.

35. Serpone, N., Sauve, G., Koch, R., Tahiri, H., Pichat, P., Piccini, P., Pelizzeti, E., & Hadika, H., Standardization Protocol of Process Efficiencies and Activation Parameters in Heterogeneous Photocatalysis: Relative Photonic Efficiencies, *J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry*, **94**, (1996), 191-203.
36. Serpone, N., Relative Photonic Efficiencies and Quantum Yields in The Heterogeneous Photocatalysis *J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry*, **104**, (1997), 1-12.
37. Hedi Surahman, M. Nurdin, Yuni. K. Krisnandi, dan J. Gunlazuardi, Preparasi dan aktivitas Fotokatalitik Lapisan Tipis TiO₂ yang Diimobilisasi pada Bagian Dalam Tabung Gelas Dengan Metode Sol-gel, *Seminar nasional MKICS*, UI, (2006), 128-133.
38. Triandi, T.R., & Gunlazuardi, J., Preparasi Lapisan Tipis TiO₂ sebagai Fotokatalisis: Karakterisasi antara Ketebalan dan Aktivitas Fotokatalisis, *Makara*, **5**, (2001), 81-91.
39. Mills, A. & Richard D., *The Photomineralisation of reactive Black 5 Sensitized by Titanium Dioxide: A study of the Initial Kinetics of Dye Photobleaching, Photocatalytic Purification and treatment Water and Air*, editor: D.F.Ollis & Al-Ekabi, (1993), 595-600.
40. Subramanian, V., Prashant. V. K., & Eduardo E.W., Mass-Transfer and Kinetic Studies during the Photocatalytic Degradation of Azo Dye on Optically Transparent Elektrode Thin Film, *Ind. Chem. Res.*, **42**, (2003), 2131-2138.
41. Al-Ekabi, H. & Serpone N., Kinetic studies in Heterogeneous Photocatalysis 1. Photocatalytic Degradation of Chlorinated phenols in Aerated Aqueous Solution over TiO₂ Supported on a Glass Matrix, *J. Phys. Chem.*, **92**, (1988), 5726-5731.
42. Tanaka, K., Kanjana P., & Teruaki H., Photocatalytic Degradation of Commercial Azo Dyes, *Wat. Res.*, Vol. **34**, No.1, (2000), 327-333.
43. Spadaro, J.T., Hydroxyl Radical Mediated Degradation of Azo Dye: Evidence for Benzen Generation, *Environmental Sci. And Technology*, **28**, (1994), 1389-1393.
44. Andayani, W. & Agustin S., Aplikasi Radiasi Pengion dalam Penguraian Limbah Industri I. Radiolisis Larutan Standar Zat Warna Reactif Cibacron Violet 2R, *Aplikasi Isotop & Radiasi*, BATAN, (1994), 37-45.

LAMPIRAN I

KOMPOSISI KOLOM TABUNG GELAS YANG DIIMOBILISASI TiO₂ DENGAN SEM-EDX DAN HASIL PERHITUNGAN UKURAN KRISTAL DARI DATA XRD

SEMQuant results. Listed at 12:58:11 on 30/01/08
 Operator: jaya
 Client: Dept. Metalurgi dan Material Universitas Indonesia
 Job: Energy Dispersive X-Ray Analysis
 Spectrum label: Permukaan kaca TiO₂ - 01

System resolution = 60 eV

Quantitative method: ZAF (4 iterations).
 Analysed all elements and normalised results.

1 peak possibly omitted: -0.02 keV

Standards :

C K Carbon Low 13/09/06
 O K AL₂O₃ 22/03/06
 Na K Orthocelase 22/03/06
 Al K CeAl₂ 03/03/07
 Si K Low Carbon Steel 13/09/06
 Ti K Titanium Oxide 19/05/06

Elmt	Spect. Type	Element %	Atomic %
C K	ED	1.51	2.41
O K	ED	63.73	76.32
Na K	ED	5.95	4.96
Al K	ED	1.48	1.05
Si K	ED	15.36	10.48
Ti K	ED	11.97	4.79
Total		100.00	100.00

* = <2 Sigma

Tabel Perhitungan Ukuran Partikel Kristal TiO₂ dengan Scherrer Formula

No.	Satuan	Simbol	Operasi	Hasil
1	Panjang gelombang sinar X (Å)	λ	-	1,54056
2	Lebar puncak	B	-	0,91
3	B dalam rad	B'	$B \pi/180$	0,0158
4	Puncak 2θ acuan	a	-	25^0
5	θ (rad)	c	$a \pi/360$	0,218
6	Cos θ	d	Cos c	0,976
7	Tebal partikel Kristal (Å)	t	$(0,9 \lambda)/(B'd)$	89,9
8	Tebal partikel Kristal (nm)	-	$t/10$	8,99

LAMPIRAN II**PERHITUNGAN NILAI ENERGI CELAH LAPISAN TIPIS TiO₂**

Berdasarkan spektrum yang diperoleh hasil pemeriksaan tabung gelas yang telah dilapisi TiO₂ dengan spektrofotometer UV-Vis terjadi kenaikan absorbansi pada daerah panjang gelombang = 390 nm sehingga dapat dihitung energi celah sebagai berikut :

$$\lambda = 390 \text{ nm} = 3,9 \times 10^{-7} \text{ m}$$

$$E = h.c / \lambda$$

Keterangan :

E : Energi (Joule)

h : Tetapan planck = $6,626 \times 10^{-34}$ Js

c : Kecepatan cahaya = 3×10^8 m/s

λ : Panjang gelombang (m)

$$E = \frac{6,626 \times 10^{-34} \text{ (Joule. detik)} \times 3 \times 10^8 \text{ (meter/detik)}}{3,9 \times 10^{-7} \text{ (meter)}}$$

$$E = 5,0969 \times 10^{-19} \text{ Joule}$$

Untuk nilai 1eV = $1,6021 \times 10^{-19}$ Joule

maka hasil perhitungan nilai energi celah lapisan TiO₂ :

$$E = 3,1814 \text{ eV}$$

Energi celah berkisar 3,1814 eV : ~ 3,2 eV (Anatase)

LAMPIRAN III

DATA PENIMBANGAN BERAT LAPISAN TiO₂ PADA TABUNG GELAS SECARA GRAVIMETRI

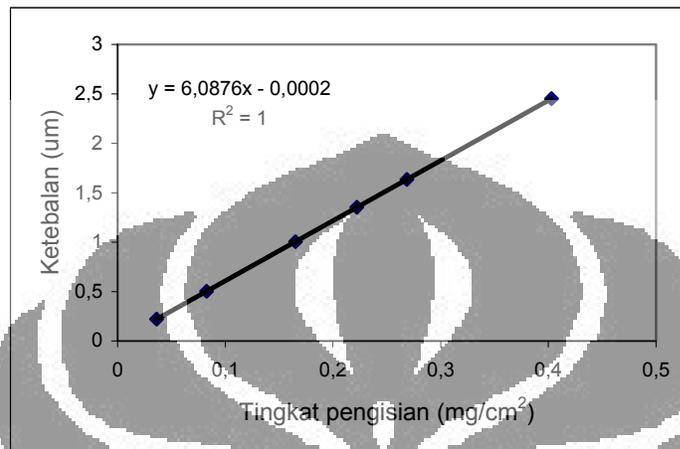
Tabung	Berat kosong (gr)	Berat tabung yang telah dilapisi TiO ₂ (gr)										Berat lapisan (gr)	
		Lap. 1	Lap. 2	Lap.3	Lap. 4	Lap. 5	Lap. 6	Lap. 7	Lap. 8	Lap. 9	Lap.10		
1	34,5202	34,5215											0,0013
2	33,4228	33,4237	33,4253										0,0025
3	40,8546	40,8574	40,8591	40,8600									0,0054
4	34,8658	34,8678	34,8694	34,8712	34,8729								0,0071
5	37,1188	37,1199	37,1209	37,1227	37,1244	37,1268							0,0080
6	32,3973	32,3980	32,4002	32,4021	32,4038	32,4047	32,4070						0,0097
7	34,6690	34,6713	34,6729	34,6742	34,6757	34,6768	34,6787	34,6796					0,0106
8	35,7268	35,7270	35,7286	35,7293	35,7315	35,7327	35,7340	35,7360	35,7378				0,0110
9	30,9364	30,9373	30,9406	30,9419	30,9435	30,9444	30,9463	30,9475	30,9485	30,9512			0,0148
10	35,0029	35,0055	35,0071	35,0085	35,0099	35,0115	35,0128	35,0141	35,0150	35,0174	35,0183		0,0154

DATA HASIL PERHITUNGAN TINGKAT PENGISIAN TiO₂ PADA SEPULUH TABUNG GELAS

Jumlah lapisan	Panjang tabung (cm)	Diameter dalam Tabung (cm)	Luas Permukaan dalam tabung (cm ²)	Berat Lapisan TiO ₂ (gram)	Tingkat Pengisian TiO ₂ (mg/cm ²)	Ketebalan Lapisan TiO ₂ (µm)
1	14,5	2,4	109,272	0,0013	0,0119	0,0722
2	14,5	2,4	109,272	0,0025	0,0229	0,1392
3	14,5	2,4	109,272	0,0054	0,0494	0,3005
4	14,5	2,4	109,272	0,0071	0,0650	0,3955
5	14,5	2,4	109,272	0,0080	0,0732	0,4454
6	14,5	2,4	109,272	0,0097	0,0888	0,5404
7	14,5	2,4	109,272	0,0106	0,0970	0,5903
8	14,5	2,4	109,272	0,0110	0,1007	0,6128
9	14,5	2,4	109,272	0,0148	0,1354	0,8241
10	14,5	2,4	109,272	0,0154	0,1409	0,8575

LAMPIRAN IV

KURVA KORELASI ANTARA TINGKAT PENGISIAN TiO_2 DENGAN KETEBALAN LAPISAN TiO_2 HASIL PENELITIAN TRIANDI, R.T DAN J. GUNLAZUARDI³⁸



CONTOH PERHITUNGAN TINGKAT PENGISIAN TiO_2 PADA TABUNG GELAS DENGAN DELAPAN KALI PELAPISAN TiO_2

Diketahui :

- Berat lapisan TiO_2 = 0,0110 gr \approx 11,0 mg
- Panjang tabung = 14,5 cm
- Diameter dalam tabung = 2,4 cm

$$\begin{aligned} \text{Luas permukaan dalam tabung} &= \pi \cdot d_i \cdot t \\ &= 3,14 \text{ cm} \times 2,4 \text{ cm} \times 14,5 \text{ cm} \\ &= 109,272 \text{ cm}^2 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Tingkat Pengisian } \text{TiO}_2 &= \frac{\text{Berat lapisan } \text{TiO}_2}{\text{Luas Permukaan dalam tabung}} \\ &= \frac{11,0 \text{ mg}}{109,272 \text{ cm}^2} \\ &= \mathbf{0,1007 \text{ mg}/\text{cm}^2} \end{aligned}$$

LAMPIRAN V

DATA HASIL ANALISIS CONGO RED UNTUK VARIASI JUMLAH LAPISAN TiO₂

Data residu Congo Red 10 ppm pada lapisan 1

Waktu (Menit)	Konsentrasi	Absorbansi	ln (Co/Ct)	% Terdegradasi
0	9,4908	0,2450	0	0
15	7,3711	0,1903	0,25	22,33
30	5,8545	0,1511	0,48	38,31
45	5,1729	0,1335	0,61	45,50
60	4,0576	0,1047	0,85	57,25
75	3,3503	0,0865	1,04	64,70
90	2,8049	0,0724	1,22	70,45

Data residu Congo Red 10 ppm pada lapisan 2

Waktu (Menit)	Konsentrasi	Absorbansi	ln (Co/Ct)	% Terdegradasi
0	9,7652	0,2521	0	0
15	7,6394	0,1972	0,25	21,77
30	6,1185	0,1579	0,47	37,34
45	4,5907	0,1185	0,75	52,99
60	3,9589	0,1022	0,90	59,46
75	3,0519	0,0788	1,16	68,75
90	2,4361	0,0629	1,39	75,05

Data residu Congo Red 10 ppm pada lapisan 3

Waktu (Menit)	Konsentrasi	Absorbansi	ln (Co/Ct)	% Terdegradasi
0	9,3997	0,2426	0	0
15	6,8718	0,1774	0,31	26,89
30	5,2328	0,1351	0,59	44,33
45	4,2106	0,1087	0,80	55,20
60	3,3009	0,0852	1,05	64,88
75	2,8689	0,0740	1,19	69,48
90	2,2222	0,0574	1,44	76,36

Data residu *Congo Red* 10 ppm pada lapisan 4

Waktu (Menit)	Konsentrasi	Absorbansi	ln (Co/Ct)	% Terdegradasi
0	9,4601	0,2442	0	0
15	6,3440	0,1637	0,40	32,94
30	4,7864	0,1235	0,68	49,40
45	3,6330	0,0938	0,96	61,60
60	2,6660	0,0688	1,27	71,82
75	2,0824	0,0537	1,51	77,99
90	1,6539	0,0427	1,74	82,52

Data residu *Congo Red* 10 ppm pada lapisan 5

Waktu (Menit)	Konsentrasi	Absorbansi	ln (Co/Ct)	% Terdegradasi
0	9,5278	0,2459	0	0
15	6,0984	0,1574	0,45	35,99
30	4,7681	0,1231	0,69	49,96
45	3,4234	0,0884	1,02	64,07
60	2,6646	0,0688	1,27	72,03
75	1,9384	0,0500	1,59	79,66
90	1,4285	0,0369	1,90	85,01

Data residu *Congo Red* 10 ppm pada lapisan 6

Waktu (Menit)	Konsentrasi	Absorbansi	ln (Co/Ct)	% Terdegradasi
0	9,5663	0,2469	0	0
15	5,3819	0,1389	0,58	43,74
30	3,4937	0,0902	1,01	63,48
45	2,6678	0,0689	1,28	72,11
60	1,9288	0,0498	1,60	79,84
75	1,1058	0,0285	2,16	88,44
90	0,6531	0,0169	2,68	93,17

Data residu *Congo Red* 10 ppm pada lapisan 7

Waktu (Menit)	Konsentrasi	Absorbansi	ln (Co/Ct)	% Terdegradasi
0	9,6927	0,2502	0	0
15	5,4009	0,1394	0,58	44,28
30	3,4446	0,0889	1,03	64,46
45	2,4535	0,0633	1,37	74,69
60	1,3861	0,0358	1,94	85,70
75	0,9620	0,0248	2,31	90,07
90	0,7809	0,0202	2,52	91,94

Data residu *Congo Red* 10 ppm pada lapisan 8

Waktu (Menit)	Konsentrasi	Absorbansi	ln (Co/Ct)	% Terdegradasi
0	9,7444	0,2515	0	0
15	5,1781	0,1337	0,63	46,86
30	3,534	0,0912	1,01	63,73
45	2,495	0,0644	1,36	74,40
60	1,5059	0,0389	1,87	84,55
75	1,0263	0,0265	2,25	89,47
90	0,6716	0,0173	2,67	93,11

Data residu *Congo Red* 10 ppm pada lapisan 9

Waktu (Menit)	Konsentrasi	Absorbansi	ln (Co/Ct)	% Terdegradasi
0	9,2485	0,2387	0	0
15	5,1417	0,1327	0,59	44,41
30	3,0012	0,0775	1,13	67,55
45	2,120	0,0547	1,47	77,08
60	1,4541	0,0375	1,85	84,28
75	1,1994	0,0310	2,04	87,03
90	1,0658	0,0275	2,16	88,48

Data residu *Congo Red* 10 ppm pada lapisan 10

Waktu (Menit)	Konsentrasi	Absorbansi	ln (Co/Ct)	% Terdegradasi
0	9,3069	0,2402	0	0
15	4,9137	0,1268	0,64	47,20
30	2,9202	0,0754	1,16	68,62
45	1,9825	0,0512	1,55	78,70
60	1,4340	0,0370	1,87	84,59
75	1,1863	0,0306	2,06	87,25
90	0,7234	0,0187	2,55	92,23

LAMPIRAN VI

DATA PERHITUNGAN KINETIKA OPTIMASI JUMLAH LAPISAN TiO₂

Perhitungan kinetika untuk menentukan koefisien laju reaksi mengikuti persamaan Langmuir-Henshelwood (L-H) sebagai berikut :

$$R = -dC/dt = k_r \theta = k_r Kc_o / (1 + KCo)$$

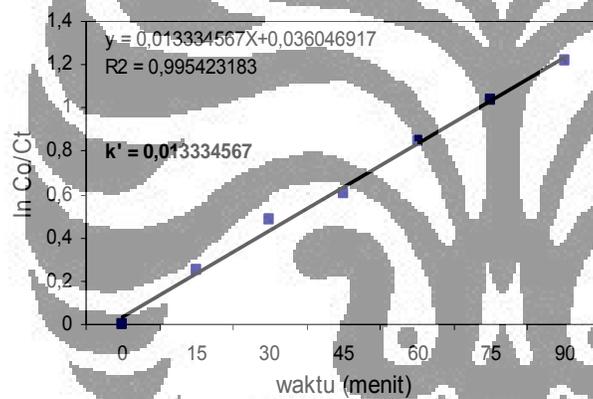
$$\ln Co/C + K(Co-Ct) = k_r Kt$$

Untuk $Co \ll 1$ maka

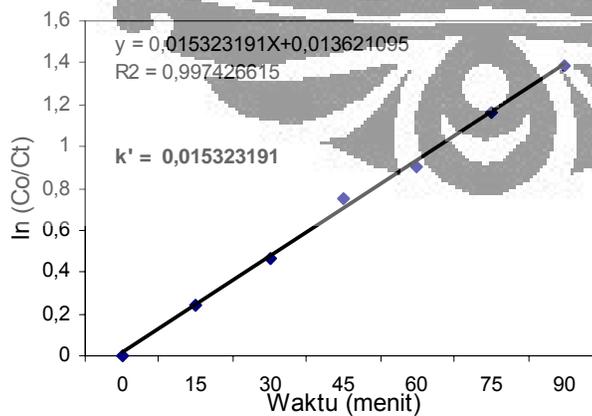
$$\ln Co/C = k' t \text{ (laju reaksi pseudo orde satu)}$$

Plot antara $\ln Co/C$ terhadap t menghasilkan garis lurus dengan slope = k'

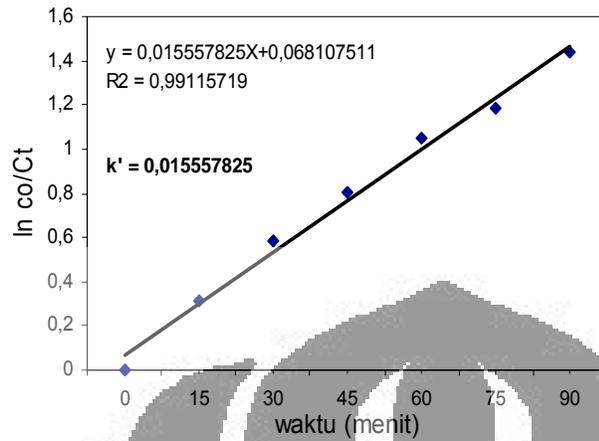
1. Koefisien laju reaksi untuk lapisan TiO₂ sebanyak 1 (satu) kali



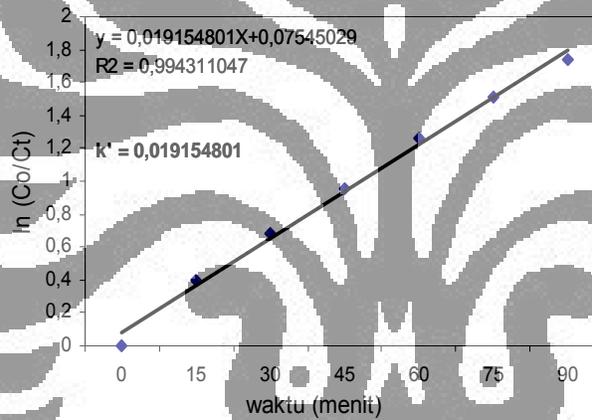
2. Koefisien laju reaksi untuk lapisan TiO₂ sebanyak 2 (dua) kali



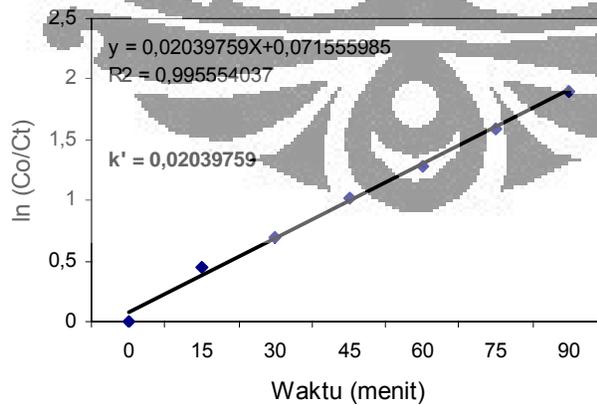
3. Koefisien laju reaksi untuk lapisan TiO_2 sebanyak 3 (tiga) kali

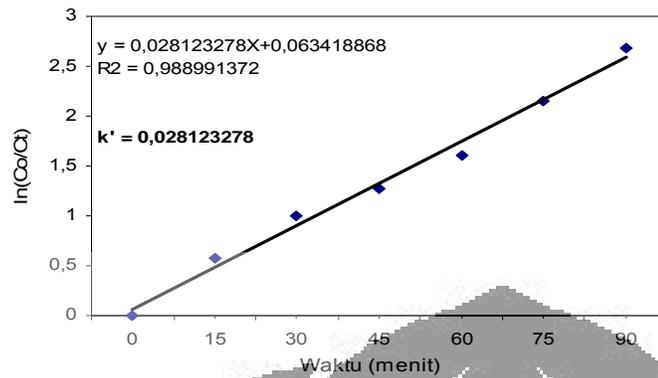
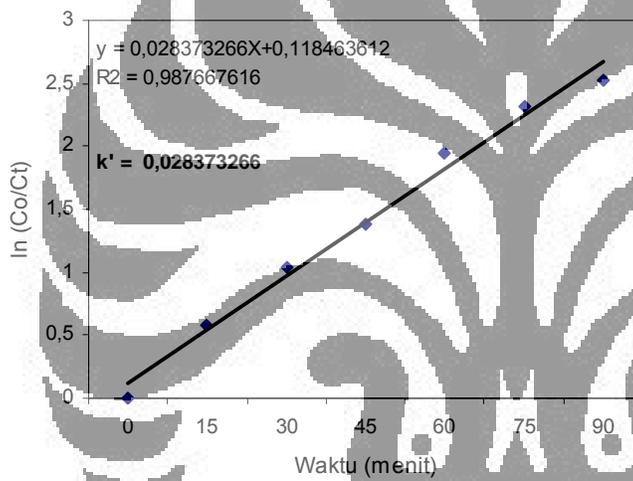
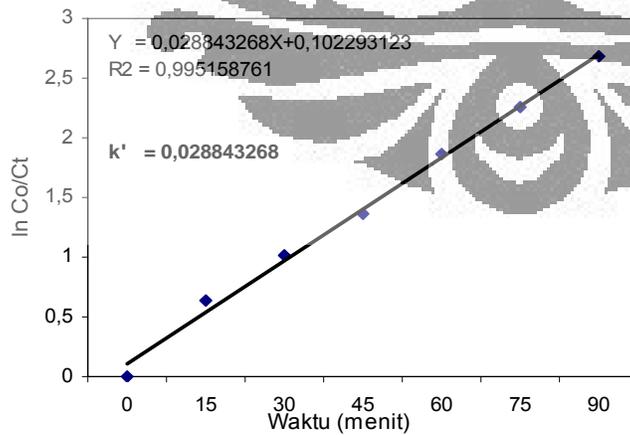


4. Koefisien laju reaksi untuk lapisan TiO_2 sebanyak 4 (empat) kali

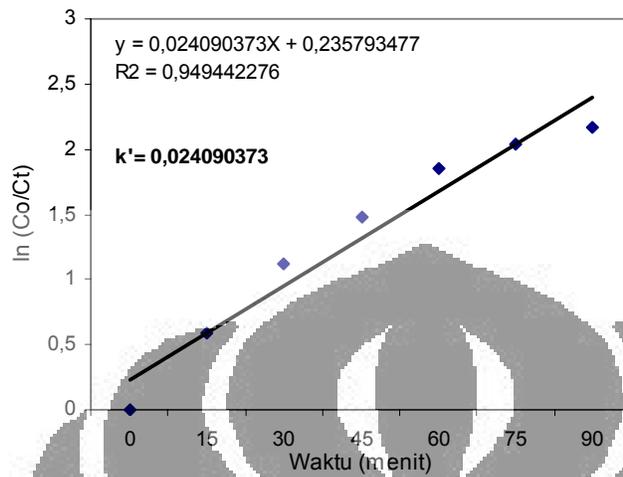


5. Koefisien laju reaksi untuk lapisan TiO_2 sebanyak 5 (lima) kali

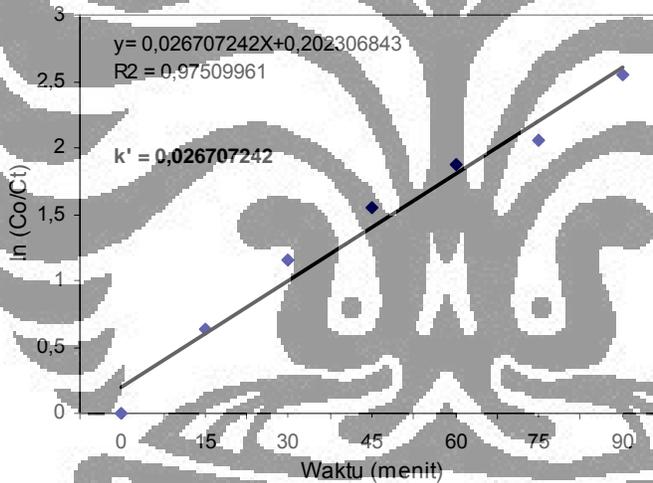


6. Koefisien laju reaksi untuk lapisan TiO_2 sebanyak 6 (enam) kali7. Koefisien laju reaksi untuk lapisan TiO_2 sebanyak 7 (tujuh) kali8. Koefisien laju reaksi untuk lapisan TiO_2 sebanyak 8 (delapan) kali

9. Koefisien laju reaksi untuk lapisan TiO_2 sebanyak 9 (sembilan) kali



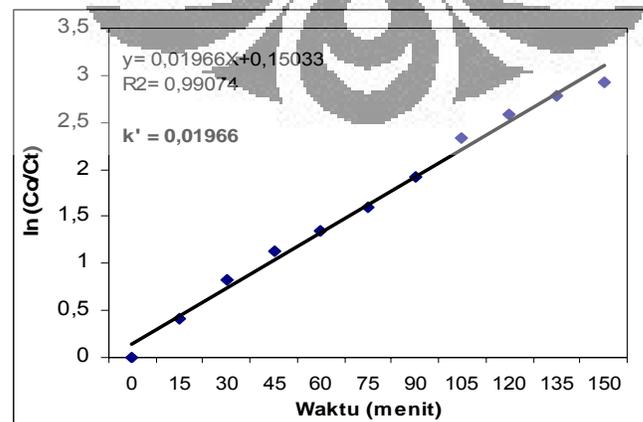
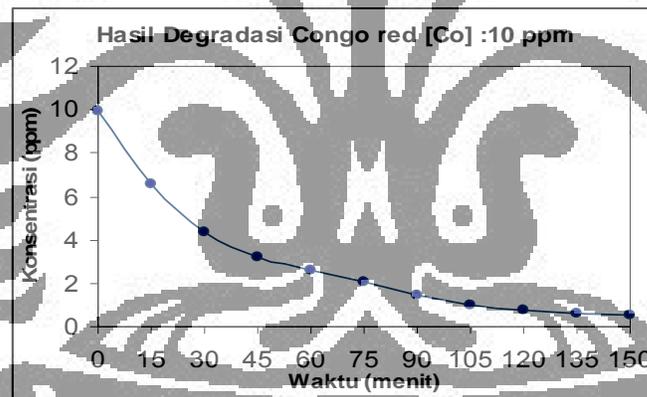
10. Koefisien laju reaksi untuk lapisan TiO_2 sebanyak 10 (sepuluh) kali



LAMPIRAN VII

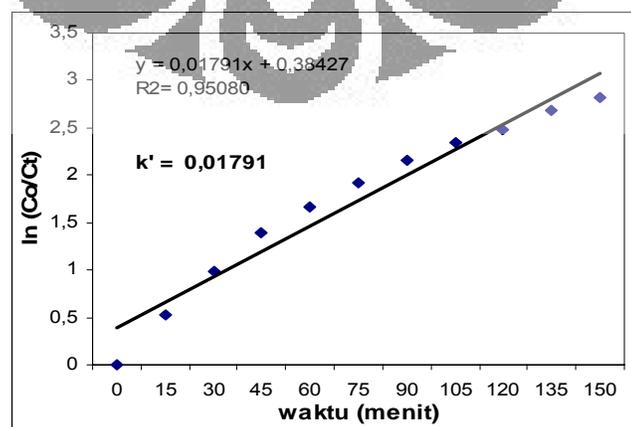
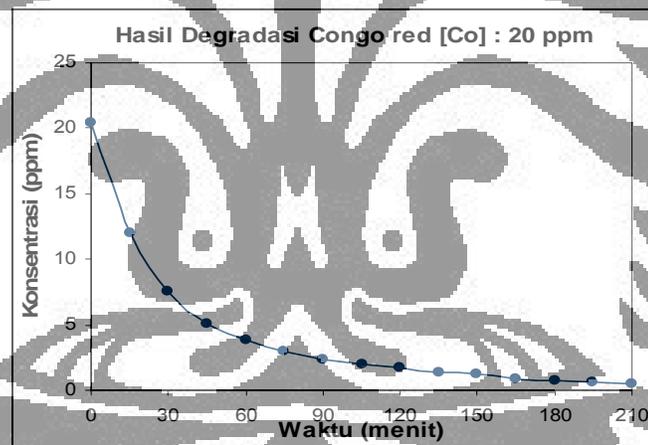
DATA HASIL ANALISIS CONGO RED UNTUK VARIASI
CONSENTRASI AWALData Residu *Congo Red* untuk konsentrasi 10 ppm

Waktu (Menit)	Konsentrasi	Absorbansi	In (Co/Ct)	% Terdegradasi	% sisa degradasi
0	9,9566	0,4047	0	0	100
15	5,5373	0,2251	0,59	44,39	55,61
30	4,3924	0,1785	0,82	55,88	44,12
45	3,2192	0,1308	1,13	67,67	32,33
60	2,6051	0,1059	1,34	73,84	26,16
75	2,0262	0,0823	1,60	79,65	20,35
90	1,4490	0,0589	1,93	85,45	14,55
105	0,9619	0,0391	2,34	90,34	9,66
120	0,7444	0,0303	2,59	92,52	7,48
135	0,6162	0,0250	2,78	93,81	6,19
150	0,5298	0,0215	2,93	94,68	5,32



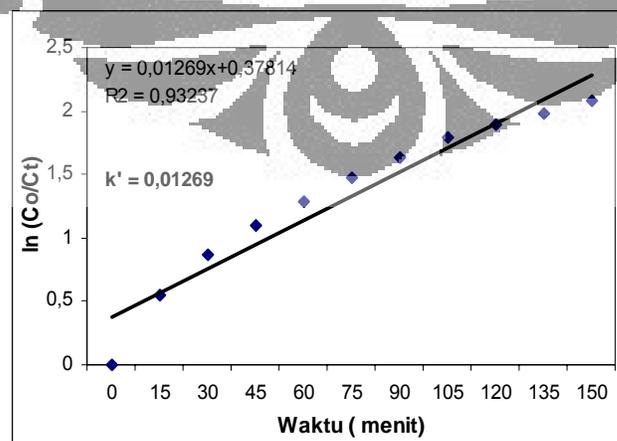
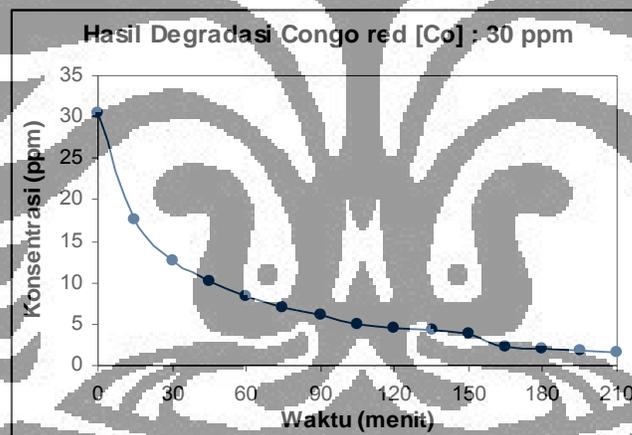
Data Residu Congo Red untuk konsentrasi 20 ppm

Waktu (Menit)	Konsentrasi	Absorbansi	ln (Co/Ct)	% Terdegradasi	% sisa Degradasi
0	20,420	0,8299	0	0	100
15	12,021	0,4886	0,53	41,13	58,87
30	7,5751	0,3079	0,99	62,90	37,10
45	5,0559	0,2055	1,40	75,24	24,76
60	3,8502	0,1565	1,67	81,14	18,86
75	2,9757	0,1209	1,93	85,43	14,57
90	2,3470	0,0954	2,16	88,51	11,49
105	1,9553	0,0795	2,35	90,42	9,58
120	1,7044	0,0693	2,48	91,65	8,35
135	1,4035	0,0570	2,68	93,13	6,87
150	1,2214	0,0496	2,82	94,02	5,98
165	0,9206	0,0374	3,10	95,50	4,51
180	0,7682	0,0312	3,28	96,24	3,76
195	0,6342	0,0258	3,47	96,90	3,11
210	0,5438	0,0221	3,63	97,34	2,66



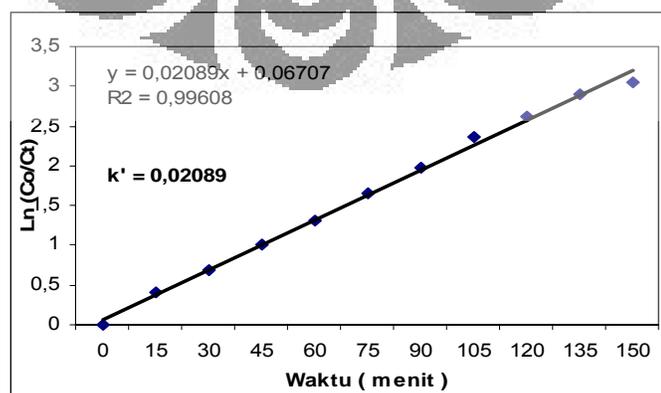
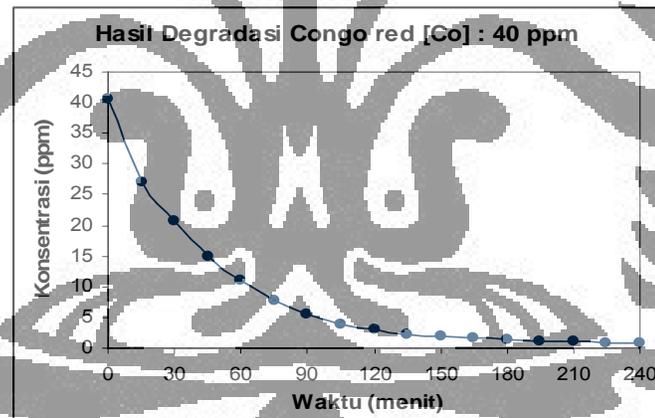
Data Residu Congo Red untuk konsentrasi 30 ppm

Waktu (Menit)	Konsentrasi	Absorbansi	In (Co/Ct)	% Terdegradasi	% sisa Degradasi
0	30,466	1,2382	0	0	100
15	17,702	0,7195	0,54	41,90	58,10
30	12,732	0,5175	0,87	58,21	41,79
45	10,218	0,4153	1,09	66,46	33,54
60	8,4522	0,3435	1,28	72,26	27,74
75	6,9999	0,2845	1,47	77,02	22,98
90	5,9913	0,2435	1,63	80,33	19,67
105	5,0583	0,2056	1,80	83,40	16,60
120	4,6158	0,1876	1,89	84,85	15,15
135	4,2378	0,1722	1,97	86,09	13,91
150	3,7898	0,1540	2,08	87,56	12,44
165	2,2504	0,0915	2,61	92,61	7,39
180	2,1306	0,0866	2,66	93,01	6,99
195	1,8406	0,0748	2,81	93,96	6,04
210	1,5124	0,0615	3,00	95,04	4,96



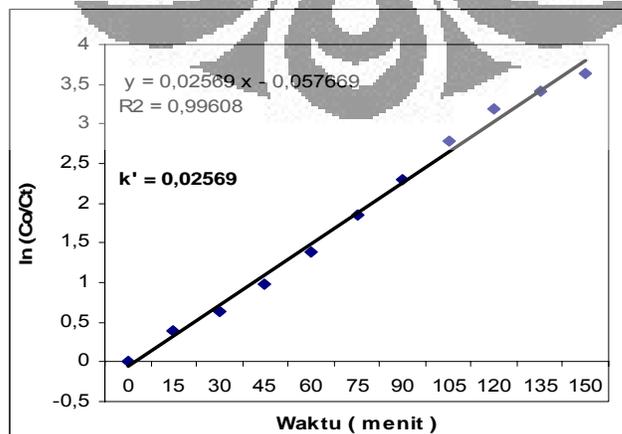
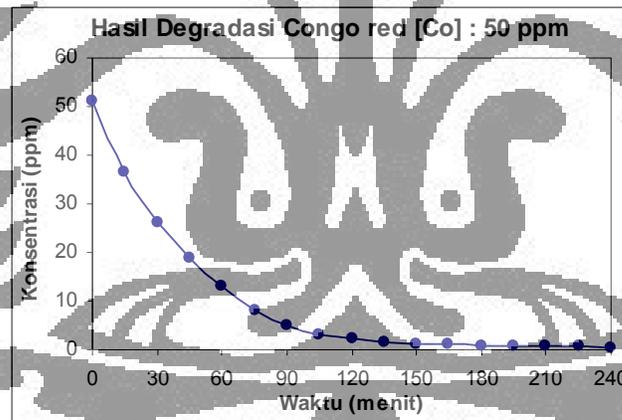
Data Residu Congo Red untuk konsentrasi 40 ppm

Waktu (Menit)	Konsentrasi	Absorbansi	ln (Co/Ct)	% Terdegradasi	% sisa degradasi
0	40,59	1,6497	0	0	100
15	27,161	1,1039	0,40	33,08	66,92
30	20,58	0,8364	0,68	49,30	50,70
45	14,814	0,6021	1,01	63,50	36,50
60	11,013	0,4476	1,30	72,87	27,13
75	7,7247	0,3140	1,66	80,97	19,03
90	5,5703	0,2264	1,99	86,28	13,72
105	3,8085	0,1548	2,37	90,62	9,38
120	2,9386	0,1194	2,63	92,76	7,24
135	2,2465	0,0913	2,89	94,47	5,53
150	1,9118	0,0777	3,06	95,29	4,71
165	1,6664	0,0677	3,19	95,89	4,11
180	1,4930	0,0607	3,30	96,32	3,68
195	1,2004	0,0488	3,52	97,04	2,96
210	1,0746	0,0437	3,63	97,35	2,65
225	0,9033	0,0367	3,81	97,77	2,23
240	0,8476	0,0326	3,87	97,91	2,09



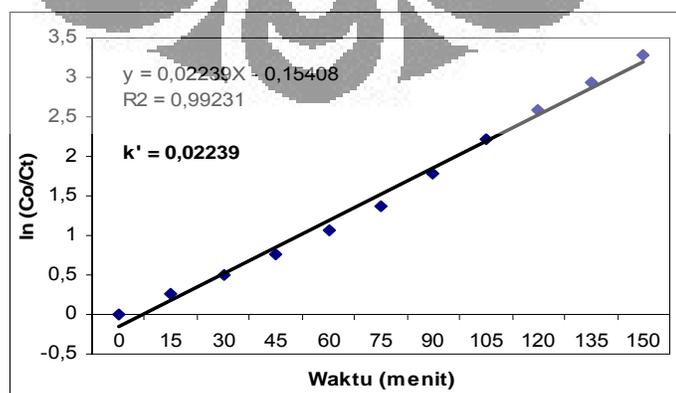
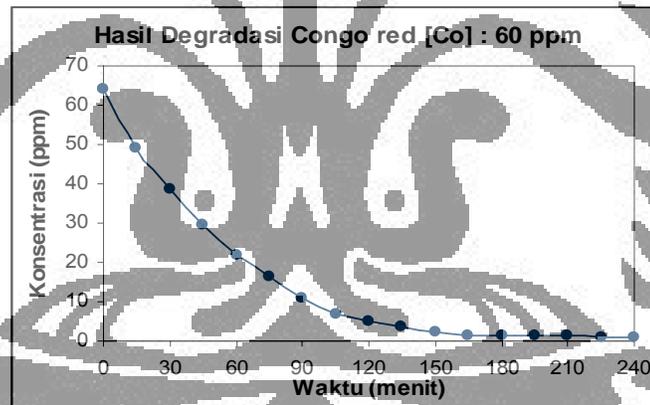
Data Residu Congo Red untuk konsentrasi 50 ppm

Waktu (Menit)	Konsentrasi	Absorbansi	ln (Co/Ct)	% Terdegradasi	% sisa degradasi
0	51,034	2,0742	0	0	100
15	36,418	1,3988	0,34	28,64	71,36
30	26,084	1,1008	0,67	48,89	51,11
45	18,972	0,7711	0,99	62,82	37,18
60	12,885	0,5237	1,38	74,75	25,25
75	7,9687	0,3239	1,86	84,39	15,61
90	5,1012	0,2073	2,30	90,00	9,99
105	3,1512	0,1281	2,79	93,83	6,17
120	2,1179	0,0861	3,18	95,85	4,15
135	1,6921	0,0688	3,41	96,68	3,32
150	1,3446	0,0546	3,64	97,37	2,63
165	1,1908	0,0484	3,76	97,67	2,33
180	0,8059	0,0328	4,15	98,42	1,58
195	0,7488	0,0304	4,22	98,53	1,47
210	0,6670	0,0271	4,34	98,69	1,31
225	0,5853	0,0238	4,47	98,85	1,15
240	0,4857	0,0197	4,66	99,00	0,95



Data Residu Congo Red untuk konsentrasi 60 ppm

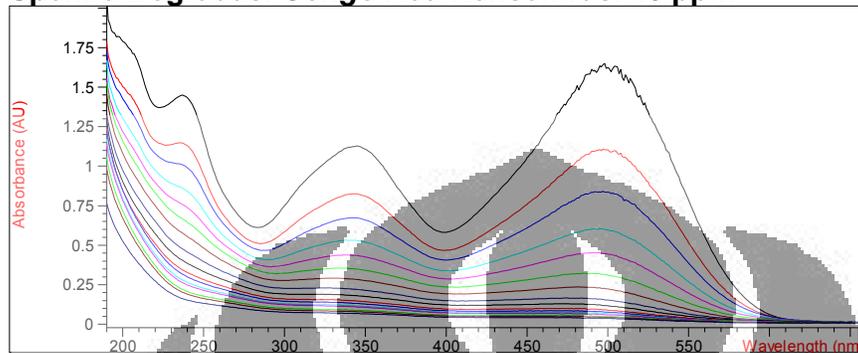
Waktu (Menit)	Konsentrasi	Absorbansi	ln (Co/Ct)	% Terdegradasi	% sisa degradasi
0	64,139	2,4045	0	0	100
15	49,252	1,8464	0,26	23,21	76,79
30	38,691	1,4505	0,51	39,68	60,32
45	29,732	1,1146	0,77	53,64	46,36
60	21,903	0,8211	1,07	65,85	34,15
75	16,393	0,6146	1,36	74,44	25,56
90	10,721	0,4019	1,79	83,28	16,72
105	7,0218	0,2632	2,21	89,05	10,95
120	4,8603	0,1822	2,58	92,42	7,58
135	3,4272	0,1285	2,93	94,66	5,34
150	2,3823	0,0893	3,29	96,29	3,71
165	1,5376	0,0576	3,73	97,60	2,40
180	1,3282	0,0498	3,89	97,93	2,07
195	1,2069	0,0452	3,97	98,12	1,88
210	1,1559	0,0433	4,02	98,20	1,80
225	0,9127	0,0342	4,25	98,58	1,42
240	0,8457	0,0317	4,33	98,68	1,32



LAMPIRAN VIII

DATA SPEKTRA DAN RESIDU CONGO RED PADA PROSES FOTOKATALITIK

Spektra Degradasi Congo Red Konsentrasi 40 ppm



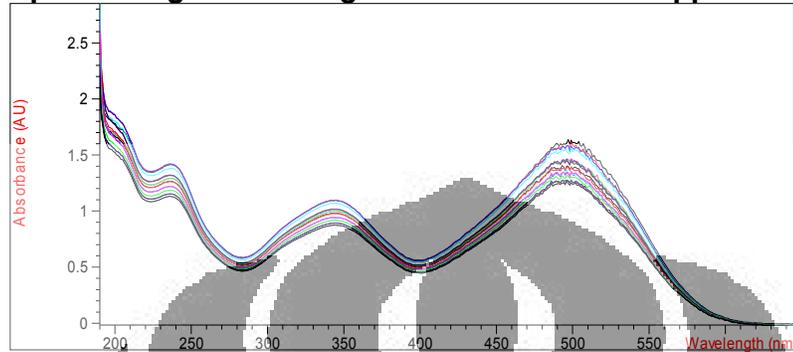
#	Name	Dilut, Factor	Concentration	Abs<498nm>
1	0 menit	1,00000	40,5900	1,64970
2	15 menit	1,00000	27,1610	1,10390
3	30 menit	1,00000	20,5800	0,83643
4	45 menit	1,00000	14,8140	0,60209
5	60 menit	1,00000	11,0130	0,44761
6	75 menit	1,00000	7,72470	0,31395
7	90 menit	1,00000	5,57030	0,22639
8	105 menit	1,00000	3,80850	0,15479
9	120 menit	1,00000	2,93860	0,11943
10	135 menit	1,00000	2,24650	9,1302E-2
11	150 menit	1,00000	1,91180	7,7702E-2
12	165 menit	1,00000	1,66640	6,7727E-2
13	180 menit	1,00000	1,49300	6,0678E-2
14	195 menit	1,00000	1,20040	4,8786E-2
15	210 menit	1,00000	1,07460	4,3673E-2
16	225 menit	1,00000	0,90332	3,6713E-2
17	240 menit	1,00000	0,84760	3,2624E-2

Data Residu Congo Red pada Proses Fotokatalitik

Waktu (Menit)	Konsentrasi	Absorbansi	ln (Co/Ct)	% Terdegradasi
0	40,590	1,6497	0	0
30	20,580	0,8364	0,68	49,30
60	11,013	0,4476	1,30	72,87
90	5,5703	0,2264	1,99	86,28
120	2,9386	0,1194	2,63	92,76
150	1,9118	0,0777	3,06	95,29
180	1,4930	0,0607	3,30	96,32
210	1,0746	0,0437	3,63	97,35
240	0,8476	0,0326	3,87	97,91

DATA SPEKTRA DAN RESIDU CONGO RED PADA PROSES FOTOLISIS

Spektra Degradasi Congo Red Konsentrasi 40 ppm



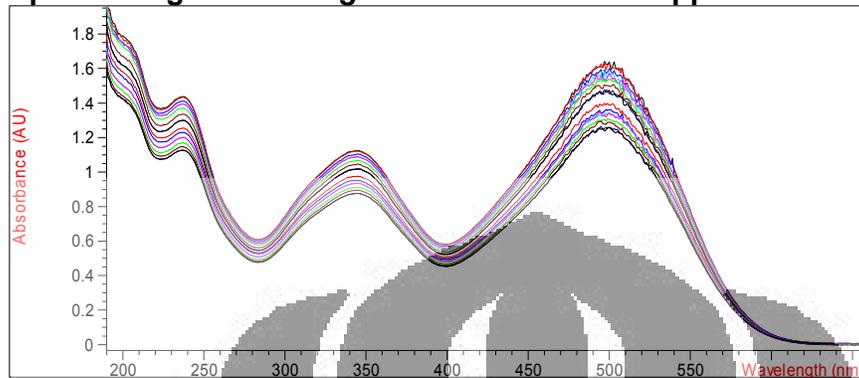
#	Name	Dilut. Factor	Concentration	Abs<498nm>
1	0 menit	1,00000	39,24400	1,59500
2	15 menit	1,00000	38,42800	1,56180
3	30 menit	1,00000	37,59500	1,52790
4	45 menit	1,00000	37,15100	1,50990
5	60 menit	1,00000	35,53100	1,44410
6	75 menit	1,00000	35,06600	1,42520
7	90 menit	1,00000	34,83300	1,41570
8	105 menit	1,00000	34,65400	1,40840
9	120 menit	1,00000	33,78100	1,37300
10	135 menit	1,00000	33,41100	1,35790
11	150 menit	1,00000	32,65900	1,32730
12	165 menit	1,00000	32,33900	1,31430
13	180 menit	1,00000	31,97800	1,29970
14	195 menit	1,00000	31,72500	1,28940
15	210 menit	1,00000	30,89200	1,25550
16	225 menit	1,00000	30,70500	1,24790
17	240 menit	1,00000	30,30500	1,23170

Data Residu Congo Red pada Proses Fotolisis

Waktu (Menit)	Konsentrasi	Absorbansi	ln (Co/Ct)	% Terdegradasi
0	39,244	1,5950	0	0
30	37,595	1,5279	0,04	4,20
60	35,531	1,4441	0,10	9,46
90	34,833	1,4157	0,12	11,24
120	33,781	1,3730	0,15	13,92
150	32,659	1,3273	0,18	16,78
180	31,978	1,2997	0,21	18,51
210	30,892	1,2555	0,24	21,28
240	30,305	1,2317	0,26	22,78

DATA SPEKTRA DAN RESIDU CONGO RED PADA PROSES KATALISIS

Spektra Degradasi Congo Red Konsentrasi 40 ppm



#	Name	Dilut. Factor	Concentration	Abs<498nm>
1	0 menit	1,00000	40,02500	1,62670
2	15 menit	1,00000	39,15200	1,59120
3	30 menit	1,00000	38,71700	1,57350
4	45 menit	1,00000	38,09600	1,54830
5	60 menit	1,00000	37,61600	1,52880
6	75 menit	1,00000	37,40500	1,52020
7	90 menit	1,00000	36,87900	1,49880
8	105 menit	1,00000	36,26000	1,47370
9	120 menit	1,00000	36,02500	1,46410
10	135 menit	1,00000	34,17300	1,38890
11	150 menit	1,00000	33,52100	1,36240
12	165 menit	1,00000	32,89200	1,33680
13	180 menit	1,00000	32,44400	1,31860
14	195 menit	1,00000	31,89800	1,29640
15	210 menit	1,00000	31,38600	1,27560
16	225 menit	1,00000	30,87500	1,25480
17	240 menit	1,00000	30,59900	1,24360

Data Residu Congo Red pada Proses Katalisis

Waktu (Menit)	Konsentrasi	Absorbansi	$\ln (C_0/C_t)$	% Terdegradasi
0	40,025	1,6267	0	0
30	38,717	1,5735	0,03	3,27
60	37,616	1,5288	0,06	6,02
90	36,879	1,4988	0,08	7,86
120	36,025	1,4641	0,11	9,99
150	33,521	1,3624	0,18	16,25
180	32,444	1,3186	0,21	18,94
210	31,386	1,2756	0,24	21,58
240	30,599	1,2436	0,27	23,55

LAMPIRAN IX

HASIL ANALISIS NILAI pH, DAYA HANTAR LISTRIK DAN SISA CONGO RED

Congo Red + TiO₂ (KATALISIS)

Waktu Iradiasi (menit)	Sisa Congo Red (ppm)	DHL ($\mu\text{S/cm}$)	pH
0	40,025	24,2	7,60
15	39,152	24,5	7,59
30	38,717	24,7	7,58
45	38,096	24,8	7,59
60	37,616	24,7	7,59
75	37,405	24,1	7,58
90	36,879	24,4	7,57
105	36,260	24,6	7,57
120	36,025	24,1	7,58
135	34,173	24,1	7,58
150	33,521	24,2	7,57
165	32,892	24,6	7,57
180	32,444	24,1	7,58
195	31,898	24,2	7,57
210	31,386	24,7	7,57
225	30,875	24,1	7,56
240	30,599	24,2	7,56

Congo Red + UV (FOTOLISIS)

Waktu Iradiasi (menit)	Sisa Congo Red (ppm)	DHL ($\mu\text{S/cm}$)	pH
0	39,244	24,1	7,59
15	38,428	24,2	7,58
30	37,595	24,1	7,59
45	37,151	24,1	7,58
60	35,531	24,3	7,57
75	35,066	24,5	7,58
90	34,833	24,6	7,59
105	34,654	24,1	7,58
120	33,781	24,6	7,58
135	33,411	24,7	7,59
150	32,659	24,6	7,59
165	32,339	24,1	7,58
180	31,978	24,4	7,59
195	31,725	24,7	7,59
210	30,892	24,1	7,58
225	30,705	24,2	7,57
240	30,305	24,5	7,58

Congo Red +[TiO₂+ UV] (FOTOKATALITIK)

Waktu Iradiasi (menit)	Sisa Congo Red (ppm)	DHL (μS/cm)	pH
0	40,590	24,3	7,61
15	27,161	25,8	7,39
30	20,580	29,4	7,24
45	14,814	32,8	7,19
60	11,013	35,6	7,12
75	7,7247	37,2	6,98
90	5,5703	38,4	6,91
105	3,8085	39,2	6,87
120	2,9386	39,5	6,73
135	2,2465	39,8	6,69
150	1,9118	39,7	6,58
165	1,6664	39,5	6,57
180	1,4930	39,8	6,48
195	1,2004	39,1	6,43
210	1,0746	39,6	6,41
225	0,9033	38,6	6,34
240	0,8476	38,2	6,32

LAMPIRAN X

DATA TABEL STANDAR DAN GRAFIK STANDAR PADA CONGO RED
BESERTA ASAM OKSALAT DENGAN HPLC

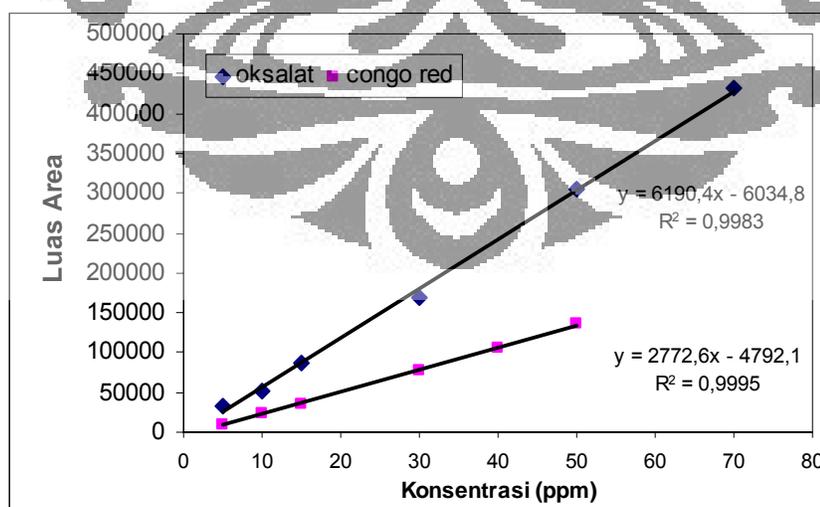
Tabel Standar Congo Red

Standar Konsentrasi (ppm)	Luas Peak
5	9595
10	23485
15	36326
30	77626
40	104715
50	135389

Tabel Standar Asam Oksalat

Standar Konsentrasi (ppm)	Luas Peak
5	33962
10	52202
15	87104
30	169696
50	304268
70	430824

Grafik Standar Congo Red dan Asam Oksalat



LAMPIRAN XI

HASIL DEGRADASI CONGO RED SECARA FOTOKATALITIK DENGAN HPLC

Data Luas Puncak Congo Red

Waktu (menit)	Area Peak Congo Red	Kadar Congo Red (ppm)
0	144383	53.80
30	97033	36.73
60	87404	33.25
90	70242	27.06
120	56820	22.22
150	50347	19.89
180	34707	14.25
210	24105	10.42
240	20295	9.05
270	7934	4.59
300	4219	3.25
330	4014	3.18
360	2748	2.72
390	0	1.73

Data Luas Puncak Intermediet asam oksalat dan Intermediet alifatis

Waktu (menit)	Area Peak Asam Oksalat	Kadar Asam Oksalat (ppm)	Area Peak Intermediet Alifatis
0	0	0.97	0
30	23483	4.77	0
60	42139	7.78	3698
90	72009	12.61	14613
120	83169	14.41	17128
150	104850	17.91	24044
180	111085	18.92	28997
210	124550	21.09	38810
240	136718	23.06	47958
270	165843	27.77	61741
300	173994	29.08	57028
330	191908	31.98	66145
360	197613	32.90	59690
390	210050	34.91	63186
420	177604	29.67	8108
450	193621	32.25	9548
480	206453	34.33	10996
510	214547	35.63	12053
540	202827	33.74	12117
570	180019	30.06	10647
600	159667	26.77	9621
630	143188	24.11	8614
660	112493	19.15	6815
690	48373	8.79	2923

LAMPIRAN XII

PERHITUNGAN NILAI QUANTUM YIELD

Intensitas lampu I : 9 watt = $94 \mu\text{W}/\text{cm}^2$
 Intensitas lampu II : 9 watt = $93 \mu\text{W}/\text{cm}^2$
 Intensitas lampu III : 4 watt = $45 \mu\text{W}/\text{cm}^2$
 Total Intensitas lampu UV (I_0) = $232 \mu\text{W}/\text{cm}^2$

Diameter dalam tabung gelas (d_i) = 2,4 cm

Tinggi kontak sampel dengan TiO_2 (t) = 7,5 cm

Luas permukaan katalis yang kontak dengan sampel (1 tabung)

$$\begin{aligned} &= 1 \times (t \times 2 \pi r) \\ &= 1 \times (7,5 \text{ cm} \times 2 \times \pi \times 1,2 \text{ cm}) \\ &= 56,52 \text{ cm}^2 \end{aligned}$$

Daya lampu yang mengenai permukaan katalis = $56,52 \text{ cm}^2 \times 232 \mu\text{W}/\text{cm}^2$
 $= 13112,64 \mu\text{W}$
 $= 0,01311264 \text{ W}$

$$\text{Mol foton per detik} = \frac{0,01311264}{6,02 \times 10^{23} \times h \times c/\lambda}$$

Panjang gelombang lampu UV, $\lambda = 365 \text{ nm}$, maka nilai mol foton/detik diperoleh sebesar $4,0602 \times 10^{-8}$ Einstein/detik

Nilai quantum yield dapat dihitung dengan rumus :

$$\Phi = \frac{\text{Laju reaksi substrat (mol/detik)}}{\text{Laju absorpsi foton (Einstein/detik)}}$$

Laju degradasi Congo Red 50ppm = $0,02569/\text{menit} \times (7,325 \times 10^{-5}) \text{ mol}$
 $= 3,1363 \times 10^{-8} \text{ mol/detik}$

$$\Phi = \frac{3,1363 \times 10^{-8}}{4,0602 \times 10^{-8}} = 0,7725$$

Dengan cara yang sama seperti di atas, maka *quantum yield* untuk masing-masing konsentrasi dapat dihitung :

Konsentrasi Awal Congo Red	Laju reaksi (mol/detik)	Quantum yield
9,9566 ppm = $1,429 \times 10^{-5}$ mol	$4,6824 \times 10^{-9}$	0,1153
20,420 ppm = $2,931 \times 10^{-5}$ mol	$8,7490 \times 10^{-9}$	0,2155
30,466 ppm = $4,373 \times 10^{-5}$ mol	$9,2489 \times 10^{-9}$	0,2278
40,590 ppm = $5,826 \times 10^{-5}$ mol	$2,0284 \times 10^{-8}$	0,4996
51,034 ppm = $7,325 \times 10^{-5}$ mol	$3,1363 \times 10^{-8}$	0,7725
64,138 ppm = $9,206 \times 10^{-5}$ mol	$3,4354 \times 10^{-8}$	0,8461

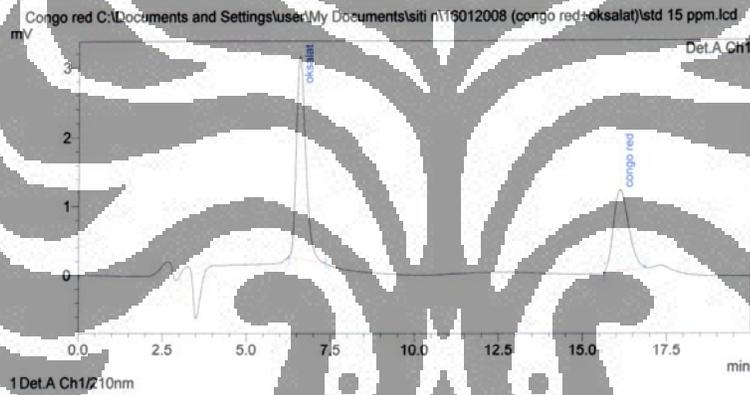
LAMPIRAN XIII

DATA KONDISI OPERASI HPLC

==== SHIMADZU ====

C:\...siti n\16012008 (congo red+oksalat)\std 15 ppm.lcd HPLC Shimadzu LC 20AB; UV/Vis SPD-20A
 Sample Type : Unknown
 Sample Name : Congo Red + Oksalat (15 ppm) Kolom : Shim-Pack VP ODS (250 x 4,6 mm)
 Method File Name : congo red.lcm Deteksi : UV - 210 nm
 Report File Name : Complete Single.lcr Eluen : Metanol + Buffer Fosfat pH 3.5 (10 : 90)
 Data Acquired : 1/17/2008 1:06:16 AM Kecepatan alir : 1 mL/menit
 Data Processed : 1/17/2008 5:57:23 AM Suhu Kolom : 45 C
 Vol injeksi : 20 µL

<Chromatogram>



<Results>

C:\Documents and Settings\user\My Documents\siti n\16012008 (congo red+oksalat)\std 15 ppm.lcd

Detector A

No.	Name	Ret. Time	Area	Conc.	Units
1	oksalat	6.568	56298	0.000	mg/L
2	congo red	16.094	36326	0.000	mg/L

<Column Performance>

C:\Documents and Settings\user\My Documents\siti n\16012008 (congo red+oksalat)\std 15 ppm.lcd

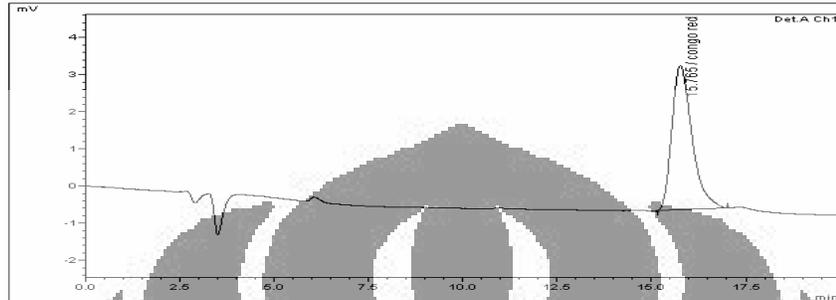
Detector A

ID#	Name	Theoretical Plates	Resolution	Tailing Factor	HETP	K'
1	oksalat	2725.911	0.000	1.526	55.027	0.000
2	congo red	6060.864	14.790	1.309	24.966	1.450

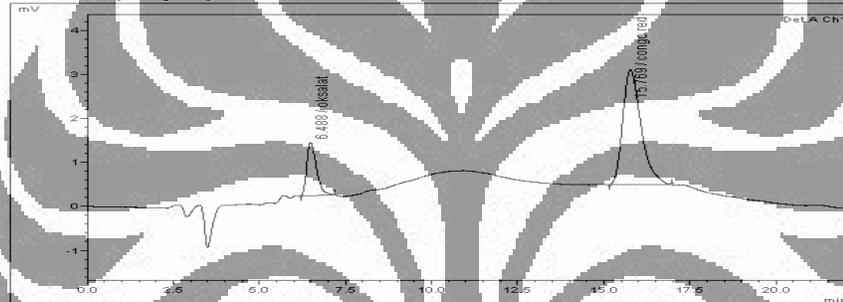
LAMPIRAN XIV

KROMATOGRAM SENYAWA INTERMEDIET HASIL DEGRADASI
CONGO RED SECARA FOTOKATALITIK DENGAN HPLC

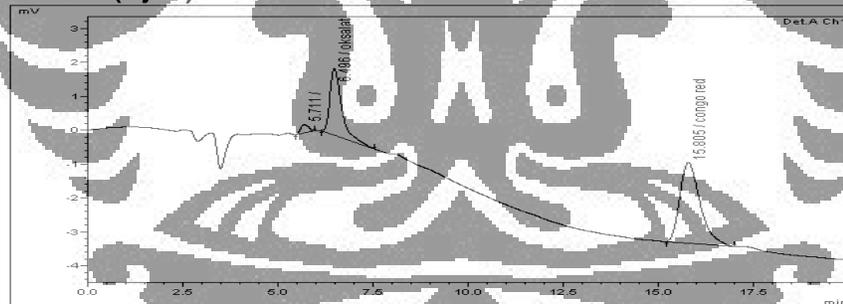
0 menit



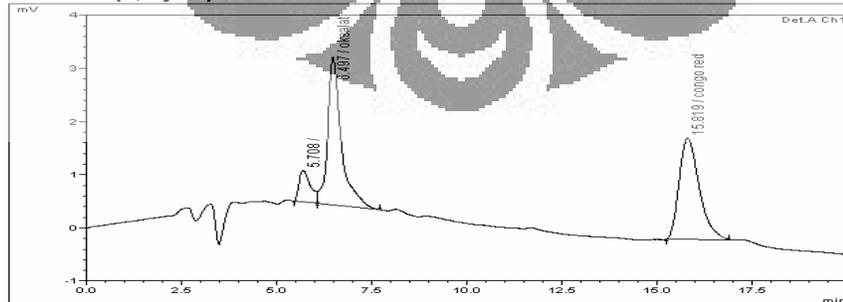
30 menit (0,5 jam)



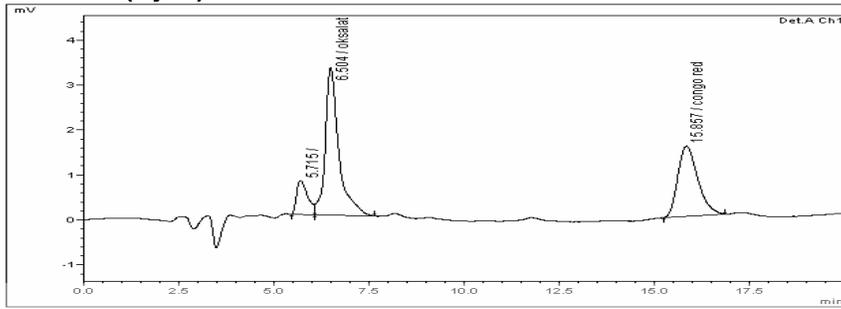
60 menit (1 jam)



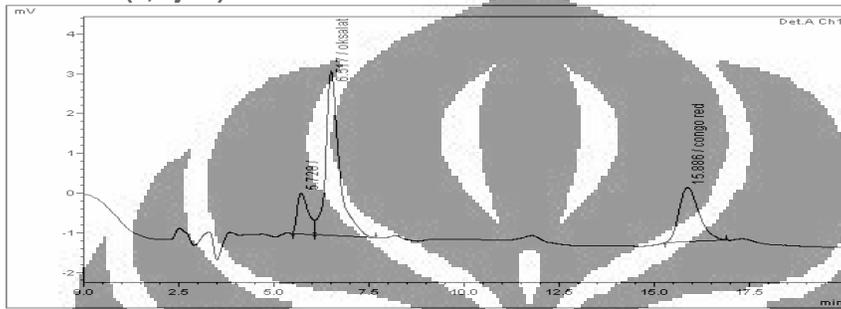
90 menit (1,5 jam)



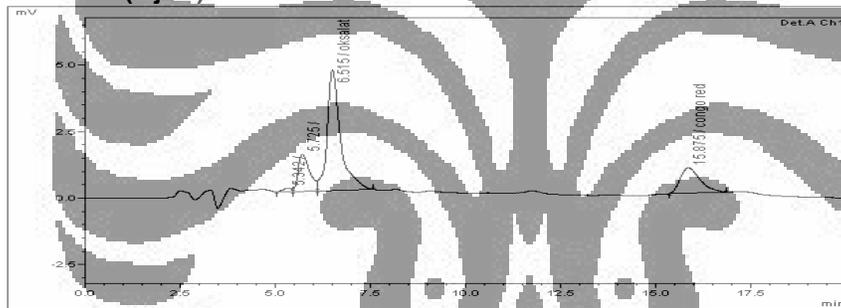
120 menit (2 jam)



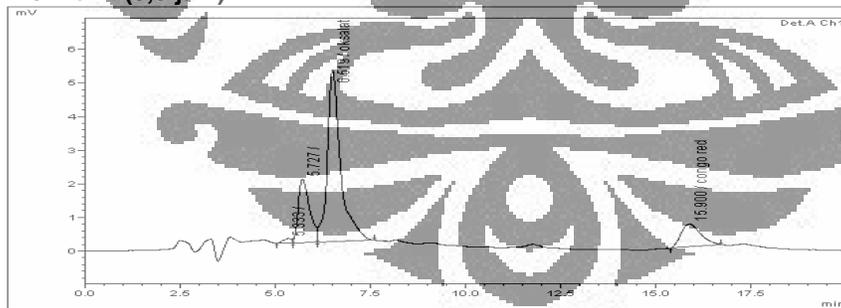
150 menit (2,5 jam)



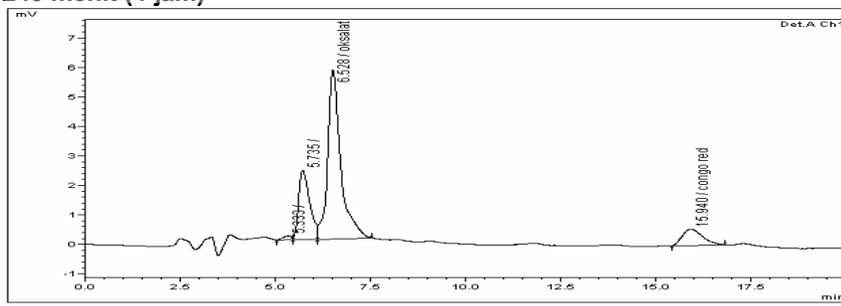
180 menit (3 jam)



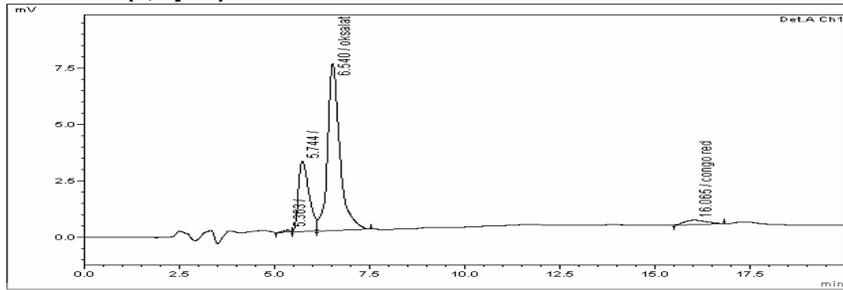
210 menit (3,5 jam)



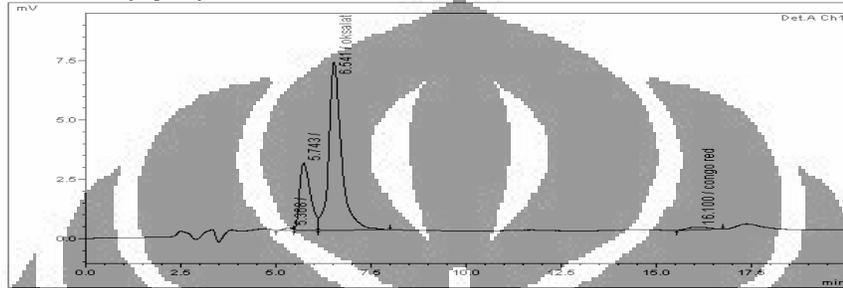
240 menit (4 jam)



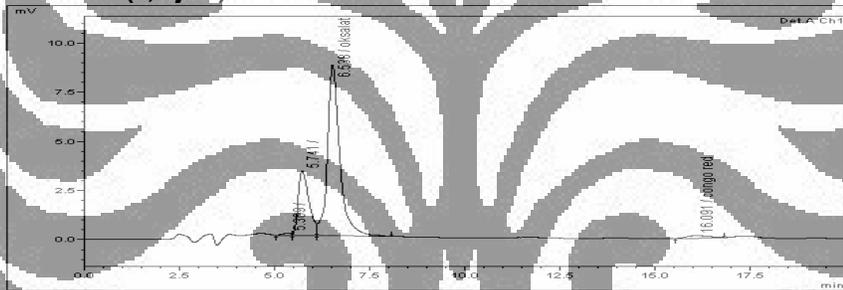
270 menit (4,5 jam)



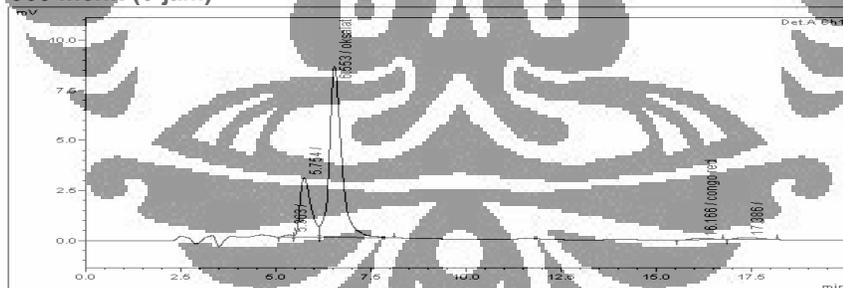
300 menit (5 jam)



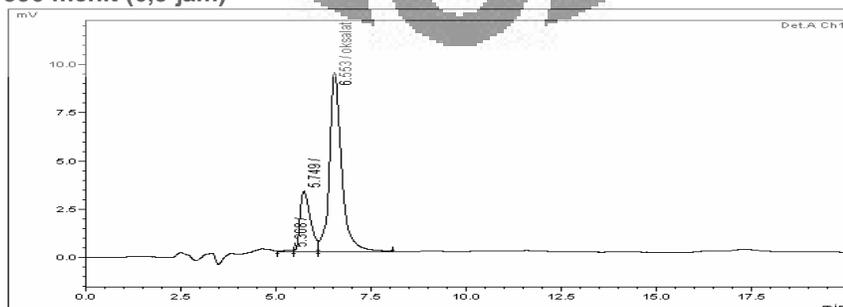
330 menit (5,5 jam)



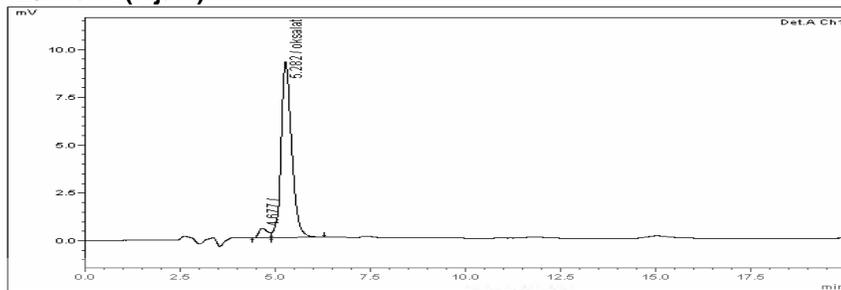
360 menit (6 jam)



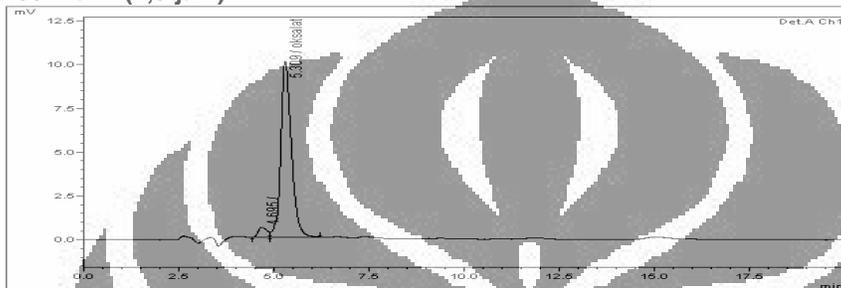
390 menit (6,5 jam)



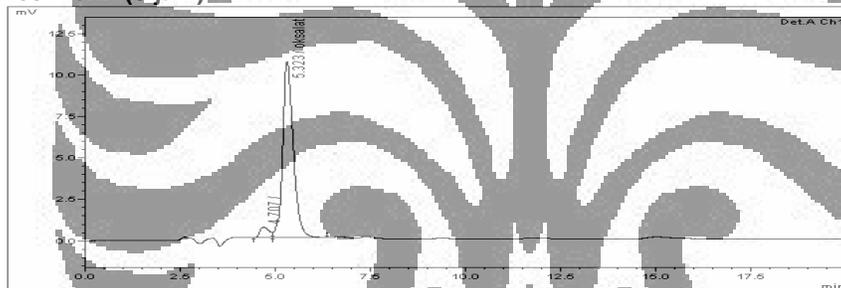
420 menit (7 jam)



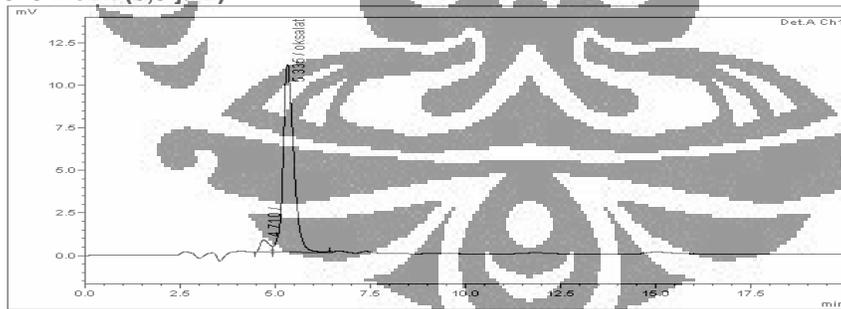
450 menit (7,5 jam)



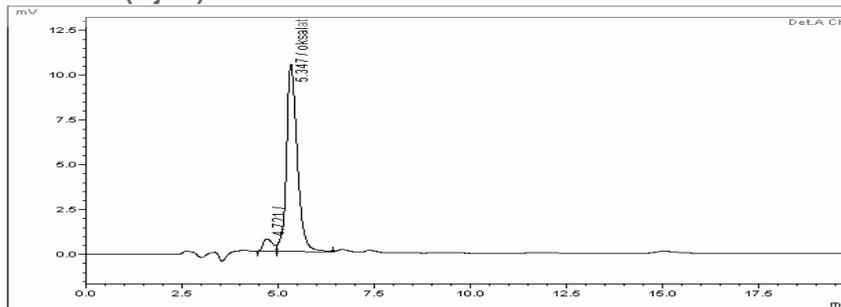
480 menit (8 jam)



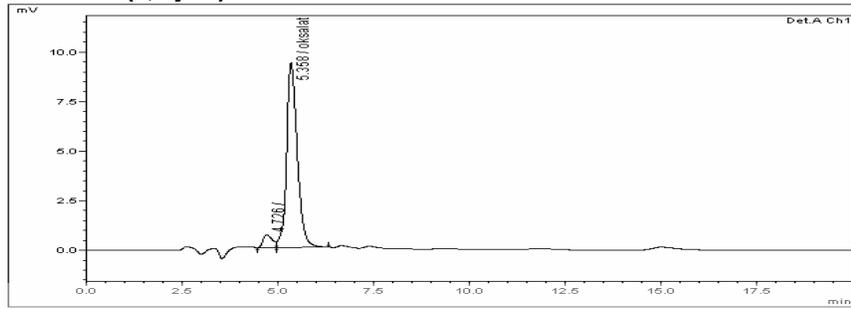
510 menit (8,5 jam)



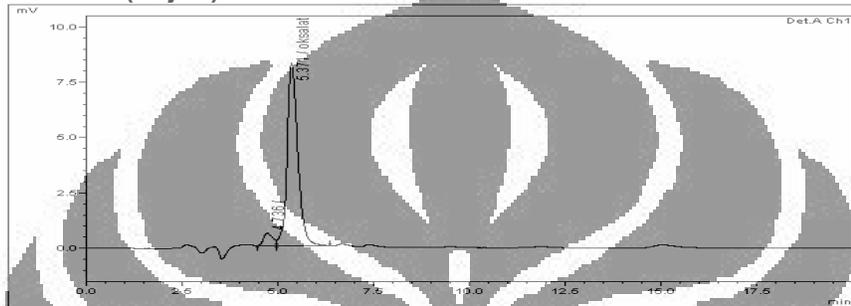
540 menit (9 jam)



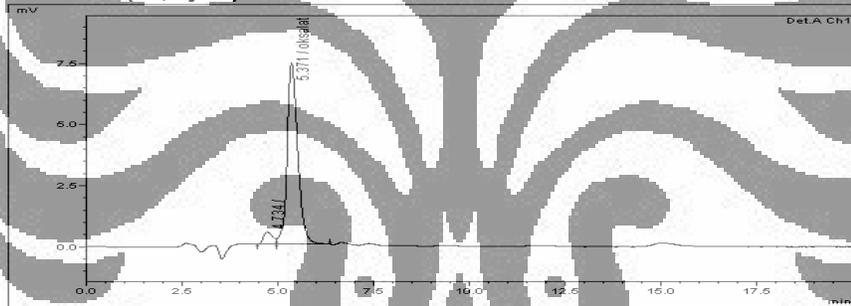
570 menit (9,5 jam)



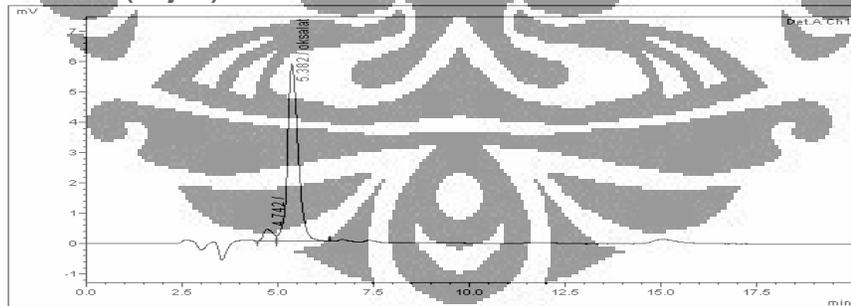
600 menit (10 jam)



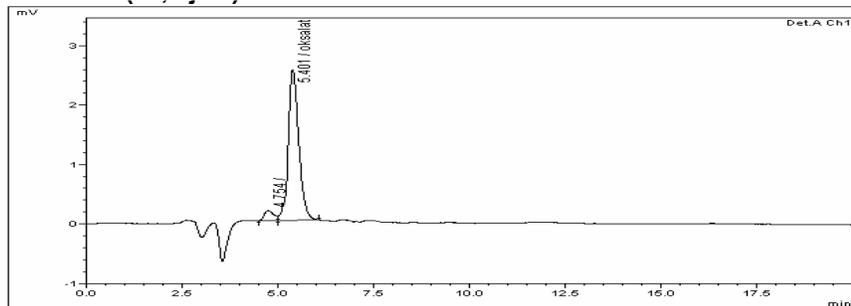
630 menit (10,5 jam)

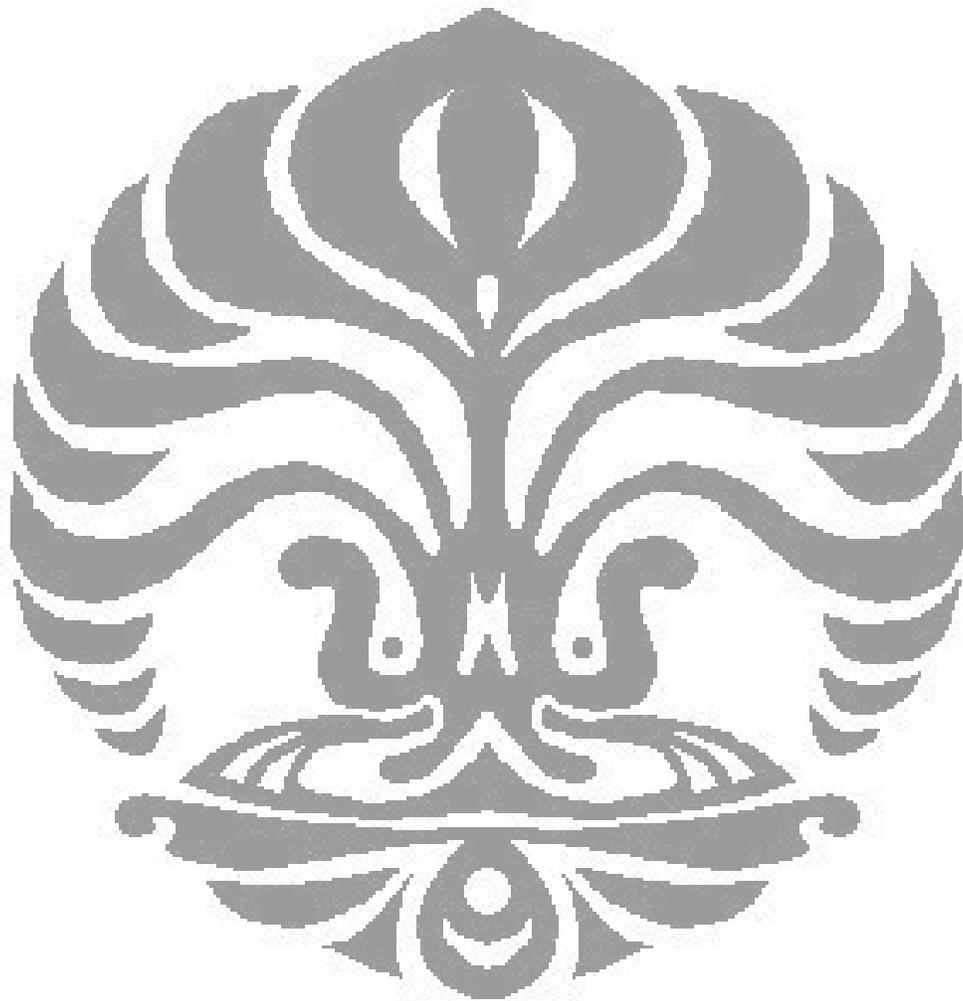


660 menit (11 jam)



690 menit (11,5 jam)





DAFTAR LAMPIRAN

	Halaman
Lampiran I. Komposisi Kolom tabung gelas yang diimmobilisasi TiO ₂ dengan SEM-EDX dan hasil perhitungan ukuran kristal dari data XRD	71
Lampiran II. Perhitungan Nilai Energi Celah Lapisan Tipis TiO ₂	72
Lampiran III. Data penimbangan berat lapisan TiO ₂ pada tabung gelas secara gravimetri dan hasil perhitungan tingkat pengisian TiO ₂	73
Lampiran IV. Kurva korelasi antara tingkat pengisian TiO ₂ dengan ketebalan lapisan TiO ₂ hasil penelitian Triandi dan Gunlazuardi serta contoh perhitungan tingkat pengisian...	74
Lampiran V. Data hasil analisis <i>Congo Red</i> untuk variasi jumlah lapisan TiO ₂	75
Lampiran VI. Data perhitungan kinetika optimasi tingkat pengisian TiO ₂	78
Lampiran VII. Data hasil analisis <i>Congo Red</i> untuk variasi konsentrasi awal.....	82
Lampiran VIII. Data spektra dan residu <i>Congo Red</i> pada proses fotokatalitik.....	88
Lampiran IX. Hasil analisis nilai pH, daya hantar listrik dan sisa <i>Congo Red</i>	91
Lampiran X. Data tabel standar dan grafik standar pada <i>Congo Red</i> Beserta asam oksalat dengan HPLC.....	93
Lampiran XI. Hasil degradasi <i>Congo Red</i> secara fotokatalitik Dengan HPLC.....	94
Lampiran XII. Perhitungan nilai <i>quantum yield</i>	95
Lampiran XIII. Data kondisi operasi HPLC.....	96
Lampiran XIV. Kromatogram senyawa intermediet hasil degradasi <i>Congo Red</i> secara fotokatalitik dengan HPLC.....	97