

**MODIFIKASI ELEKTRODA KARBON DENGAN ZEOLIT  
DAN APLIKASINYA SEBAGAI SENSOR ARSEN (III)**

**TESIS MAGISTER ILMU KIMIA**

**ISTIQOMAH**

**0606001765**



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

**MODIFIKASI ELEKTRODA KARBON DENGAN ZEOLIT  
DAN APLIKASINYA SEBAGAI SENSOR ARSEN (III)**

**Tesis diajukan sebagai salah satu syarat  
untuk memperoleh gelar Magister Sains Ilmu Kimia**

**Oleh:**

**ISTIQOMAH**

**0606001765**



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

**LEMBAR PENGESAHAN**

Tesis ini telah disetujui oleh:

DR. IVANDINI TRIBIDASARI A.  
PEMBIMBING I

DR. WIDAJANTI WIBOWO  
PEMBIMBING II

Prof. Dr. SOLEH KOSELA, M.Sc  
Penguji I

Dr. JARNUZI GUNLAZUARDI  
Penguji II

Dr. A. HERRY CAHYANA  
Penguji III

Dr. ASEP SAEFUMILLAH  
Penguji IV



Mengetahui  
Program Studi Magister Ilmu Kimia  
Program Pasca Sarjana FMIPA-UI  
Ketua,

Dr. JARNUZI GUNLAZUARDI  
NIP 131625268

## **KATA PENGANTAR**

Bersujud dan syukur kepada Allah SWT, atas segala nafas kehidupan dan jalan hidup yang telah digariskan-Nya. Bersyukur bahwa di tengah segala kealpaan, kelalaian, kesombongan dan kekhilafan, Dia selalu mengingatkan. Dia tidak pernah berhenti merengkuh dan menjangaku. Dia sang Zat pemilik segala. Dia selalu mengerti setiap rangkaian kata yang selalu terangkai dalam do'a, sampai akhirnya Dia memberikan akhir yang terbaik dengan cara tersendiri hingga selesainya tesis yang berjudul: "**Modifikasi Elektroda Karbon dengan Zeolit dan Aplikasinya sebagai Sensor Arsen(III)**".

Penulis mengucapkan syukur atas karunia terbesar yang diberikan Allah SWT: Ibu dan Bapak tercinta, Kakak, Adik dan seluruh keluarga besar, membuat kalian bangga dan bahagia adalah menjadi motivasi terbesar untuk berkarya. Pada kesempatan ini, penulis ingin mengucapkan terima kasih kepada:

1. Bapak Dr. Jarnuzi Gunlazuardi, Ketua Program Pasca Sarjana Kimia Universitas Indonesia
2. Bapak Prof. Dr. Wahyudi Priyono. S., Pembimbing Akademik
3. Ibu DR. Ivandini Tribidarsari Anggraningrum, M.Si selaku pembimbing I dan Ibu Dr.rer.nat. Widayanti.W selaku pembimbing II yang telah dengan sabar memberi bimbingan, saran dan bantuan hingga selesainya tesis ini.
4. Dosen Penguji atas diskusi dan koreksi demi perbaikan tesis ini.
5. Seluruh Dosen Pasca Sarjana Kimia Universitas Indonesia yang telah memberikan ilmu dan segenap perhatian.

6. Bapak Nuruddin, M.Pd, selaku Kepala Sekolah SMP Negeri 23 yang telah memberikan dorongan dan motivasi.
  7. Seluruh Staf dan Dewan Guru SMP Negeri 23 atas segala pengertian dan kerjasamanya.
  8. Seluruh karyawan Departemen Kimia FMIPA-Universitas Indonesia, yang membantu dalam kelancaran penelitian.
  9. Om Heri dan Bu Mira atas segala masukan dan diskusinya.
  10. Mas Condro atas segala bantuan dan ide kreatifnya.
  11. Yuni, Lita, Rien, Eka, Ucie, Izal, Teh Ambar, Bill, Om Salam, Mas Tri, Frans, Candra dan A' Resly. Terimakasih buat persahabatan indahny.
  12. Rusman, Teh Yus, Yuni, Cucu, Irma, Lina, K' Evi, K' Aan, K' Gaos, K' Wawan, Siti Nurjannah, Yanti dan seluruh teman-teman Pasca Sarjana Kimia Angkatan 2006.
  13. Lani, Vena, Dina, Santi, Nath Gun, Opik, Krisnu dan teman-teman penelitian di lantai 3.
  14. Seluruh pihak yang tidak dapat disebutkan satu persatu
- Akhirnya penyusun berharap semoga tesis ini bermanfaat bagi pembaca.

Depok, Juli 2008

Penulis

## Abstrak

Modifikasi elektroda *glassy carbon* (GC) dengan zeolit yang disisipi  $\text{Fe}^{3+}$  dilakukan untuk aplikasi sensor arsen (III). Zeolit yang digunakan adalah zeolit sintesis yang disintesis dengan menggunakan natrium silika sebagai sumber silika, aluminium sulfat hidrat sebagai sumber alumina dan tetrametilamoniumhidroksida sebagai zat pengarah (template). Data XRD dan SEM menunjukkan bahwa zeolit yang dihasilkan adalah zeolit tipe faujasit (FAU) dan mordenit (MOR) yang berukuran  $\sim 100$  nm. Zeolit dilekatkan pada permukaan elektroda GC dengan menggunakan teknik layer by layer dengan menggunakan polielektrolit. Polielektrolit yang digunakan adalah PDDA (*poly(diallyldimethylammonium chloride)*) sebagai polikation dan PSS (*poli (sodium 4-styrene sulfonate)*) sebagai polianion. Teknik *layer by layer* ini didasarkan pada interaksi elektrostatis antara zeolit yang bermuatan negatif dengan polimer yang bermuatan berlawanan. Polikation dan polianion sebanyak 5 lapis (PDDA/PSS/PDDA/PSS/PDDA) ditemukan sebagai kondisi optimum pelapisan. Selanjutnya ion  $\text{Fe}^{3+}$  didispersikan dengan cara perendaman. Material yang terbentuk digunakan sebagai elektroda untuk mendeteksi As(III). Pengujian kualitas elektroda yang terbentuk diamati pada pengukuran respon oksidasi As(III) dengan limit deteksi 5,29 ppb pada rentang konsentrasi 0 – 10  $\mu\text{M}$ . Kestabilan yang cukup baik teramati pada penurunan respon rata-rata sebesar 6.8%, setelah penggunaan selama 7 hari.

Kata kunci: modifikasi elektroda, zeolit, besi, arsen, oksidasi

Bibliografi: 27 (1972-2007)

## ABSTRACT

Modification of carbon electrodes with zeolite and  $\text{Fe}^{3+}$  ions was conducted for application of inorganic arsenic (III) detection. The zeolite was synthesized using sodium silica and aluminium sulfate hydrate as silicate and alumina source respectively and tetramethylammoniumhydroxide as an organic templates. XRD spectra and SEM image shows that the synthesized zeolite was a faujasite and mordenit type and an average size of  $\sim 100$  nm. The zeolite was immobilized at glassy carbon surface which had been modified by polyelectrolytes using layer-by-layer technique. Poly(diallyldimethylammonium chloride) (PDDA) as polycationic and poly(styrenesulfonate) as polyanionic. A layer-by-layer technique based on electrostatic interaction between a negatively charged zeolite and an opposite charged polymer. Amount of 5 layers (PDDA/PSS/PDDA/PSS/PDDA) was found as optimum condition.  $\text{Fe}^{3+}$  ion was then dispersed into zeolite structure using immersing process. The material was then applied for arsenic (III) detection. Good performance was shown by well-defined oxidation peak with limit of detection 5.29 ppb at concentration 0 -10  $\mu\text{M}$ . Good stability was shown in decreasing of responses 6.8% after 7 days.

**Key words :** *modified electrode, zeolite, iron, arsenic, oxidation*

viii+70 page;fig;app;tab

Bibliografi: 27 (1972-2007)

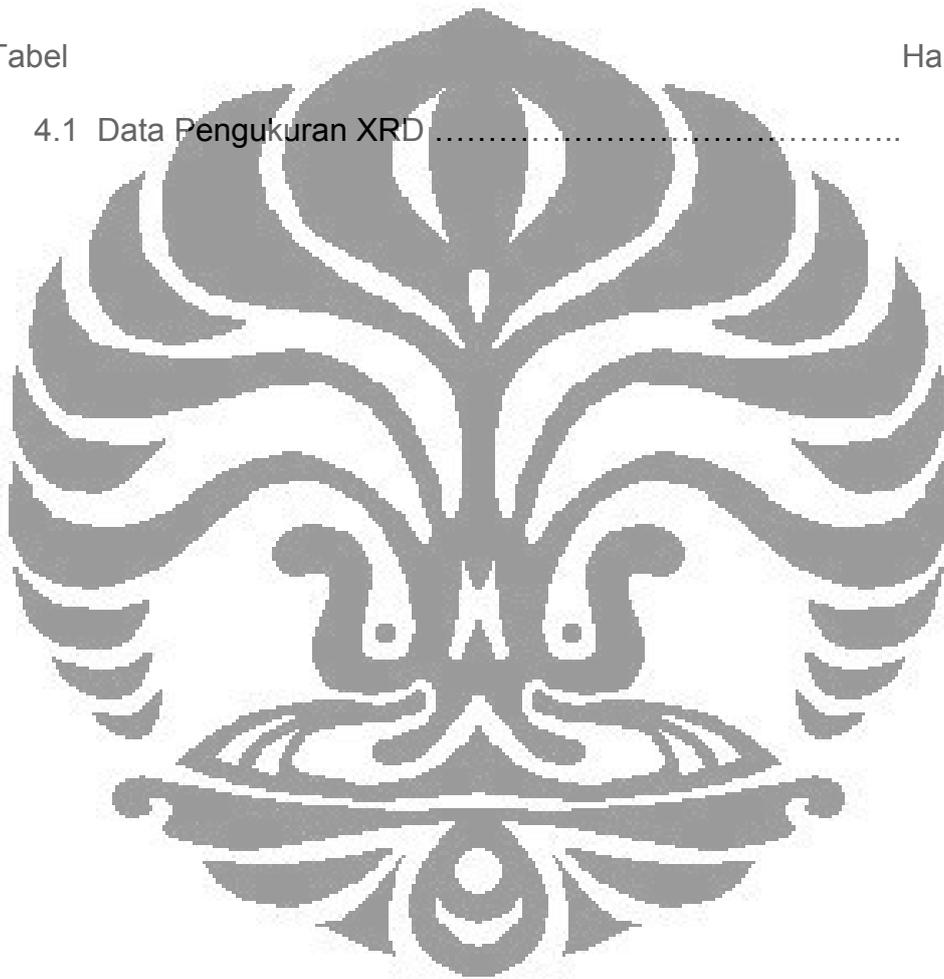
## DAFTAR ISI

	Halaman
<b>LEMBAR PENGESAHAN</b>	
<b>KATA PENGANTAR</b> .....	i
<b>ABSTRAK</b> .....	iii
<b>DAFTAR ISI</b> .....	v
<b>DAFTAR TABEL</b> .....	vii
<b>DAFTAR GAMBAR</b> .....	ix
<b>DAFTAR LAMPIRAN</b> .....	x
<b>BAB I. PENDAHULUAN</b> .....	1
1.1 Latar Belakang .....	1
1.2 Tujuan Penelitian .....	4
<b>BAB II. TINJAUAN PUSTAKA</b> .....	7
2.1 Arsen .....	7
2.2 Voltametrik Siklik .....	8
2.3 Sensor .....	13
2.4 Karbon .....	15
2.5 Elektroda Karbon .....	17
2.6 <i>Scanning Electron Microscopy</i> (SEM) .....	19
2.7 Zeolit .....	22
2.8 XRD .....	31

<b>BAB III. METODE PENELITIAN.....</b>	<b>35</b>
3.1 Bahan dan Peralatan .....	27
3.2 Cara Kerja .....	36
3.3 Modifikasi Elektroda <i>Glassy Carbon</i> dengan Zeolit .....	39
3.4 Pengujian Elektroda <i>Glassy Carbon</i> .....	40
3.5 Optimasi Pengukuran Arsen .....	40
<b>BAB IV. HASIL DAN PEMBAHASAN .....</b>	<b>43</b>
4.1 Sintesis Zeolit .....	43
4.2 Immobilisasi Zeolit .....	47
4.3 Pengujian secara Elektrokimia .....	50
4.4 Optimasi Pengukuran Arsen (III) .....	57
4.5 Pengujian Kualitas Elektroda .....	63
<b>BAB V. KESIMPULAN.....</b>	<b>65</b>
<b>DAFTAR PUSTAKA .....</b>	<b>67</b>
<b>LAMPIRAN .....</b>	<b>71</b>

## DAFTAR TABEL

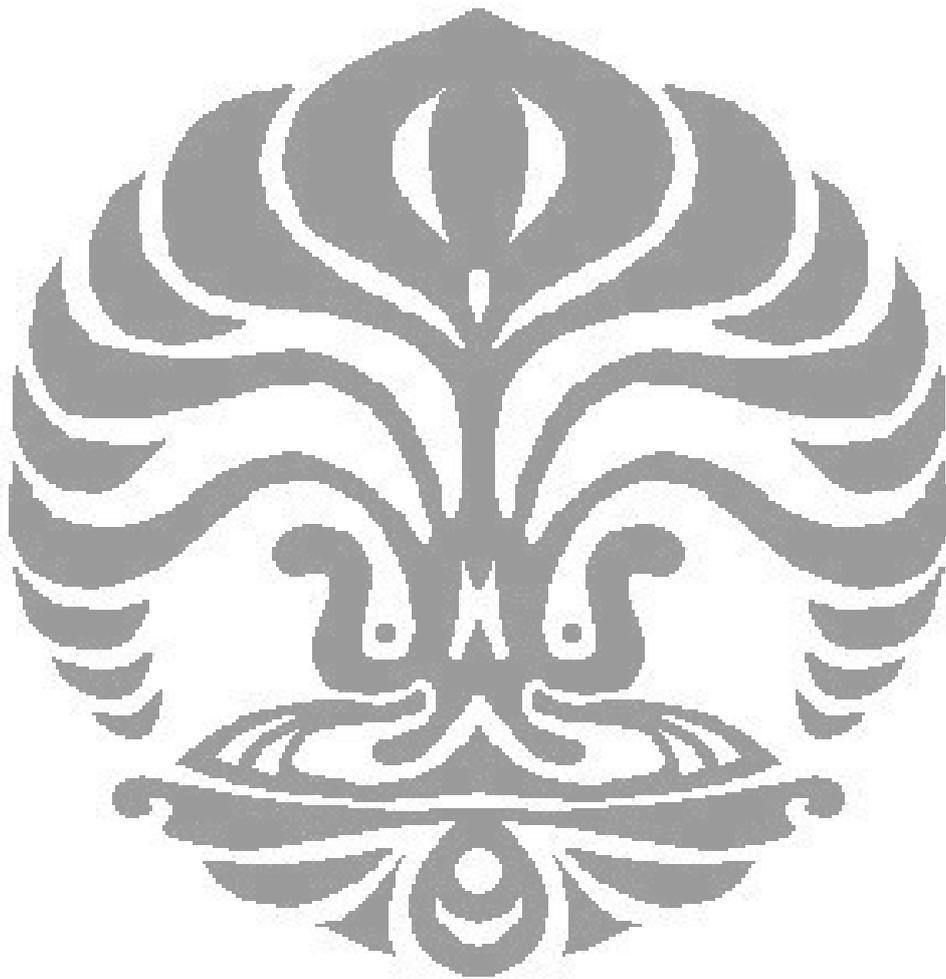
Tabel	Halaman
4.1 Data Pengukuran XRD .....	77



## DAFTAR GAMBAR

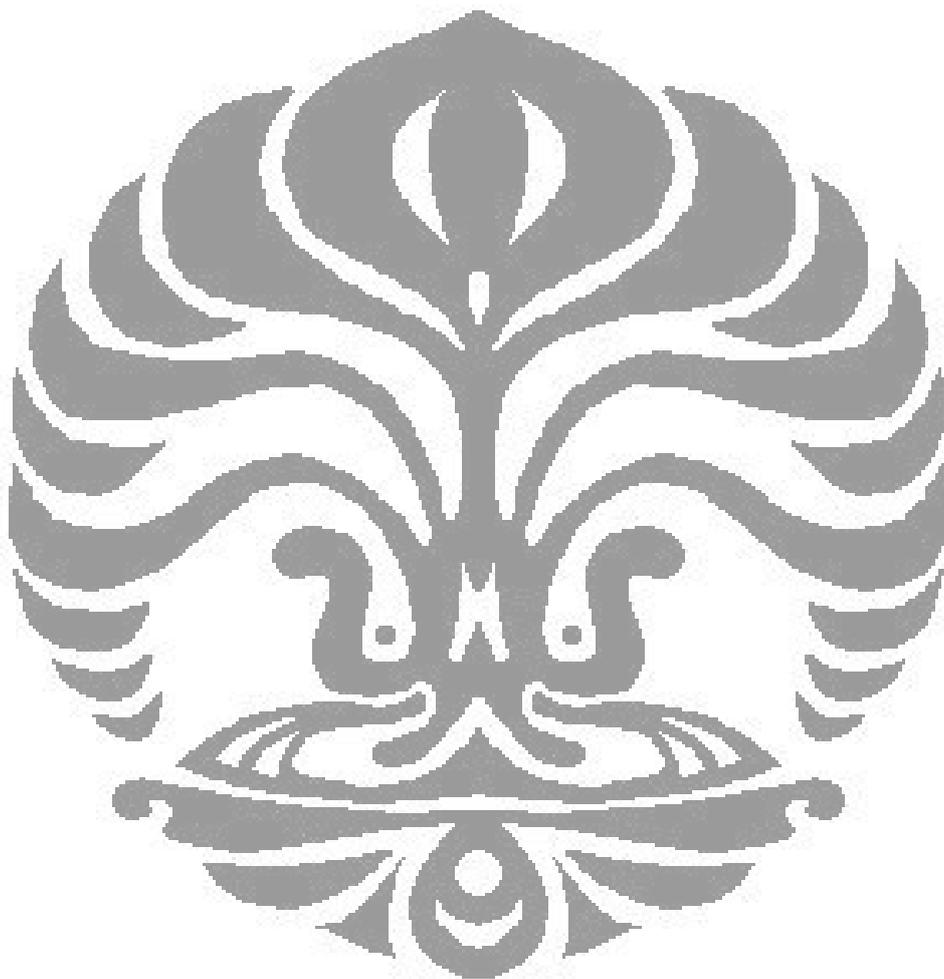
Gambar	Halaman
2.1 Potensiostat.....	9
2.2 Voltamogram Siklik.....	10
2.3 Ilustrasi Sensor Kimia.....	14
2.4 Struktur Allotropi Karbon.....	16
2.5 SEM.....	22
2.6 Dua dimensi dari tetrahedral SiO <sub>4</sub> dan AlO <sub>4</sub> - dengan kation Na <sup>+</sup>	24
2.7 Model Unit Pembangun Primer.....	24
2.8 Unit Pembangun Sekunder.....	25
2.9 Unit-unit Polihedral Zeolit.....	26
2.10 Posisi Kation dan Molekul Air dalam Rongga Zeolit.....	26
2.11 Pantulan Sinar X.....	32
2.12 Skema Difraktometer Serbuk.....	33
4.1 Mekanisme Pembentukan Kristal Zeolit.....	45
4.2 Spektra XRD.....	46
4.3 Spektra XRD standard zeolit tipe Faujasit.....	47
4.4 Foto SEM Zeolit.....	47
4.5 Ilustrasi Immobilisasi Zeolit.....	49
4.6 Ilustrasi dispersi ion Fe <sup>3+</sup> kedalam elektroda Gc-Zeolit.....	50
4.7 Siklik voltamogram GC yang tidak dimodifikasi dalam larutan (a) As (III) dan (b) HCl, yang dicycling pada scan rate 40 mV/s.....	51

4.8 Siklik voltamogram GC yang tidak dimodifikasi, dengan hadirnya ion $\text{Fe}^{3+}$ dalam 0.1 M HCl(a) adanya As(III) $6\mu\text{M}$ (b) tanpa adanya As(III) $6\mu\text{M}$ , yang dicycling pada scan rate 40 mV/s.....	52
4.9 Siklik voltamogram GC yang telah dimodifikasi dengan zeolit dan $\text{Fe}^{3+}$ dalam 0.1 M HCl(a) adanya As(III) $6\mu\text{M}$ (b) tanpa adanya As(III) $6\mu\text{M}$ , yang dicycling pada scan rate 40 mV/s....	53
4.10 Siklik voltamogram elektroda GC yang telah dimodifikasi dengan zeolit dan $\text{Fe}^{3+}$ dengan variasi jumlah lapisan PDDA dan PSS dalam larutan $6\mu\text{M}$ As(III) yang dicycling pada scan rate 40 mV/s.....	55
4.11 Plot respon arus As(III) $6\mu\text{M}$ terhadap variasi jumlah lapisan PDDA dan PSS .....	56
4.12 Plot respon arus As(III) $6\mu\text{M}$ terhadap variasi lama perendaman $\text{Fe}^{3+}$ .....	57
4.13 Siklik voltamogram elektroda GC yang dimodifikasi zeolit dan ion $\text{Fe}^{3+}$ dengan variasi scan rate dalam larutan As(III) $6\mu\text{M}$ , arah panah menunjukkan urutan scan rate 20, 40, 80, 100, 200, 250 dan 400 mV/s .....	58
4.14 Plot respon arus terhadap akar pangkat dua scan rate.....	59
4.15 Siklik voltamogram elektroda GC yang telah dimodifikasi dengan zeolit dan ion $\text{Fe}^{3+}$ , dengan variasi pH dalam larutan $6\mu\text{M}$ As(III) pada scan rate 40 mV/s.....	60
4.16 Plot respon arus terhadap pH larutan As(III) $6\mu\text{M}$ .....	61
4.17 Plot respon arus terhadap konsentrasi As (III) dalam larutan 0,1M HCl pada scan rate 40 mV/s.....	62
4.18 Kurva kalibrasi As(III).....	62
4.19 Plot respon arus larutan As(III) terhadap waktu pengukuran kestabilan.....	64



## **DAFTAR LAMPIRAN**

Lampiran	Halaman
1. Sintesis Zeolit .....	71
2. Immobilisasi Zeolit .....	72
3. Aplikasi Elektroda <i>Glassy Carbon</i> – Zeolit .....	73
4. Perhitungan Limit Deteksi .....	74
5. Data Kestabilan .....	76



# BAB I

## PENDAHULUAN

### 1.1 Latar Belakang

Akhir-akhir ini kontaminasi arsen anorganik pada air minum menjadi topik serius yang ramai didiskusikan. Beberapa negara berusaha menurunkan batas kandungan arsen yang diizinkan. Tingginya kadar racun pada arsen tersebut mengharuskan WHO untuk mengurangi *Maximum Allowable Concentration* (MAC) atau batas ambang arsen yang diizinkan dari  $50 \times 10^{-6} \text{ kg/m}^3$  menjadi  $20 \times 10^{-6} \text{ kg/m}^3$ .<sup>1-2</sup>

Arsen dengan nomer atom 33 dan massa relatif 74,9 berada pada urutan ke-20 sebagai unsur yang berbahaya di permukaan bumi, unsur ke-14 di lautan dan unsur ke-12 yang membahayakan kesehatan manusia.<sup>3</sup>

Menurut *National Institute for Occupational Safety and Health* (1975), arsen anorganik bertanggung jawab terhadap berbagai gangguan kesehatan kronis terutama kanker. Arsen dapat merusak ginjal, sistem pernafasan, sistem peredaran darah, sistem reproduksi serta memiliki sifat racun yang sangat kuat.<sup>4-5</sup>

Komponen arsen organik memiliki toksisitas yang lebih rendah dibandingkan dengan komponen arsen anorganik. Spesi arsen yang bersifat toksik antara lain dimetilarsenat (DMA), arsenat (As (V)), monometilarsenat (MMA) dan arsenit (As (III)). Logam arsen dapat teroksidasi menjadi As (III) dan As (V). Dalam tubuh manusia As (V)

dapat diubah menjadi As (III). Toksisitas As (III) lebih tinggi daripada As (V). Hal ini disebabkan karena As (III) diikat lebih lama didalam tubuh, karena terikat kuat pada gugus sulfhidril yang banyak terdapat dalam protein. <sup>6</sup>

Senyawa arsen sulit untuk dideteksi melalui indra manusia karena tidak berbau dan tidak berwarna. Untuk mendeteksi spesi arsen yang ditemukan di lingkungan, telah dikembangkan bermacam teknik analisis seperti analisis ICP (*Inductively Coupled Plasma*) dan *Hydride Generation Atomic Fluorescence Spectrometry*. Tetapi kedua teknik ini mempunyai kekurangan yaitu perangkat instrumen yang mahal serta pengerjaan yang tidak praktis karena membutuhkan banyak bahan kimia. <sup>7</sup>

Untuk itu dikembangkan metode elektrokimia khususnya analisis voltametri yang relatif murah, sederhana dan memiliki sensitifitas yang tinggi untuk mendeteksi adanya spesi arsenik tersebut. Metode elektrokimia dengan cara voltametri membutuhkan waktu analisa yang cepat, murah, sederhana dan perangkat yang mudah dibawa. <sup>7-8</sup>

Telah banyak dilakukan penelitian untuk mengetahui keberadaan arsen. Cumbal et al (2003), Deliyani et al (2003), De Marco et al (2003), Katsoyionnis dan Zouboulis (2002) berhasil mendeteksi keberadaan arsen dengan menggunakan modifikasi elektroda-zeolit dengan besi. Besi yang terdispersi pada permukaan elektroda akan dapat meningkatkan jumlah arsen yang teroksidasi. <sup>9,10</sup>

Pada penelitian ini digunakan metode elektrokimia dengan elektroda *glassy carbon*(GC). GC mempunyai struktur amorf dan secara elektrokimia kurang reaktif karena kerapatannya yang relatif besar serta bersifat inert. Elektroda GC ini juga tidak reaktif pada reaksi oksidasi reduksi arsen. Permukaan inert pada substrat karbon diketahui mempunyai arus yang lemah, konduktivitas elektrik tinggi dan bersifat *biokompatibel*.<sup>17</sup>

Di lain pihak modifikasi substrat karbon dengan partikel logam diketahui memberikan keuntungan yang besar. Adanya partikel logam diharapkan dapat memfasilitasi terjadinya transfer elektron antara permukaan elektroda GC dan analit melalui reaksi oksidasi atau reduksi.<sup>11</sup>

Diketahui bahwa besi (Fe) mempunyai aktivitas katalik yang tinggi pada reaksi oksidasi arsen . Untuk mengimmobilisasi besi (Fe) pada permukaan elektroda GC digunakan zeolit. Beberapa sifat zeolit adalah mempunyai sifat sebagai kapasitas penukar ion, selektivitas muatan, stabil pada suhu tinggi, murah serta mempunyai resistensi tinggi. Hal ini menyebabkan zeolit sangat baik digunakan sebagai katalis, adsorben dan sensor.<sup>11</sup> Namun demikian zeolit dan karbon mempunyai afinitas yang sangat rendah terhadap ion arsen, maka untuk dapat meningkatkan afinitas tersebut ke dalam struktur zeolit disisipkan besi (Fe).<sup>12</sup>

Maka diharapkan dengan mengkombinasikan besi (Fe) dan modifikasi elektroda-zeolit, dapat terbentuk material baru yang dapat

digunakan sebagai sensor arsen dengan sensitivitas dan selektifitas yang tinggi.<sup>9</sup>

Zeolit yang digunakan disintesis dengan menggunakan natrium silika sebagai sumber silika, aluminium sulfat sebagai sumber aluminium dan *tetrametilammoniumhidroksida* (TMAOH) sebagai *template* (zat pengarah).<sup>12</sup>

Untuk memodifikasi GC dengan zeolit digunakan teknik *layer by layer* dengan menggunakan polimer yaitu PDDA (*polydiallyldimethylammoniumchloride*) sebagai polikation dan PSS (*polystyrenesulfonat*) sebagai polianion. Teknik ini didasarkan pada interaksi elektrostatis antara zeolit yang bermuatan negatif dengan polimer yang bermuatan berlawanan.<sup>11</sup>

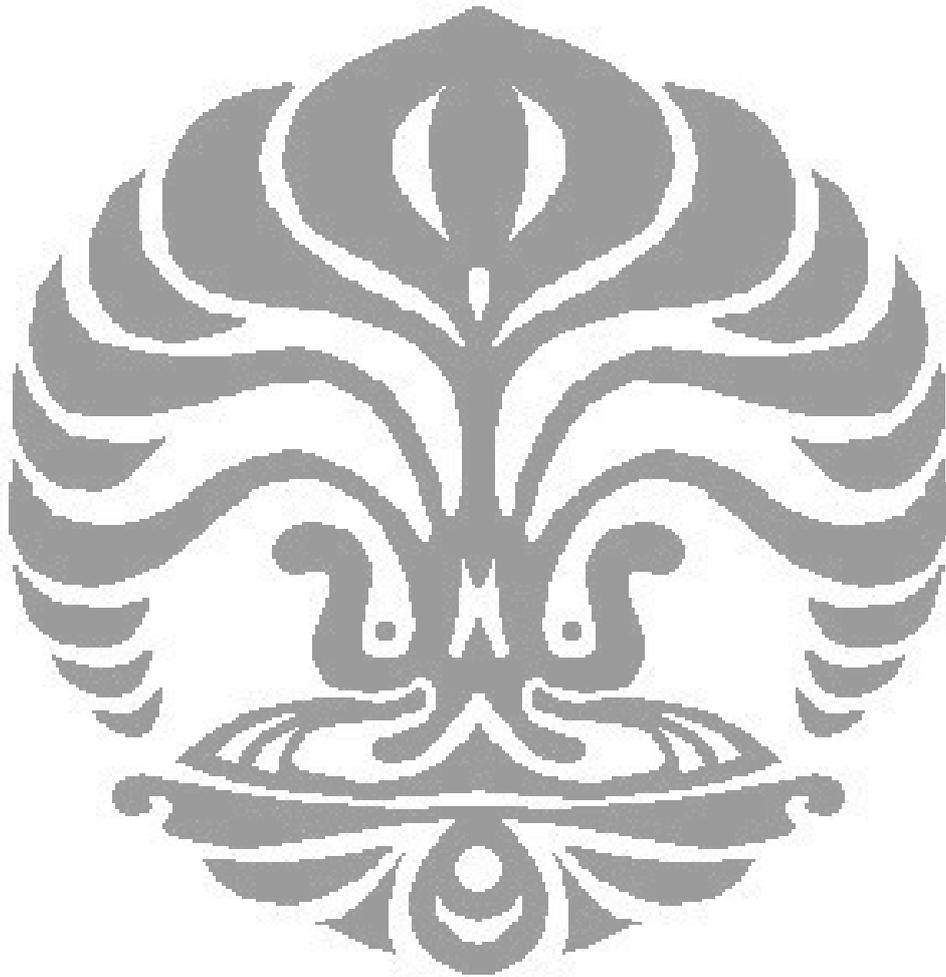
Adanya interaksi tersebut menyebabkan terbentuknya *self assembly multilayers* pada zeolit dan polymer. *Self assembly multilayers* adalah terbentuknya lapisan tipis pada permukaan elektroda yang terbentuk secara spontan melalui penyerapan kimia.<sup>11,14</sup>

## 1.2 Tujuan Penelitian

Tujuan dari penelitian ini adalah:

- a. Mensintesa zeolit dengan menggunakan TMAOH sebagai template (zat pengarah).
- b. Memodifikasi elektroda glassy carbon (GC) dengan zeolit secara layer by layer

- c. Menggunakan zeolit yang termodifikasi pada permukaan glassy carbon(GC) untuk mengimmobilisasi besi (Fe)
- d. Mempelajari aplikasi material tersebut (glassy carbon-zeolit-Fe) sebagai sensor arsen (III)



## BAB II

### TINJAUAN PUSTAKA

#### 2.1. Arsen

Arsen merupakan salah satu unsur kimia yang memiliki simbol As dalam sistem periodik unsur. Unsur ini terletak pada golongan V A periode 4. Arsen ditemukan oleh Albertus Magnus (Jerman) pada tahun 1250. Arsen berwarna metal (*steel-grey*) dan memiliki nomor atom 33, massa atom relatif 74.92, serta muatan valensi +3 atau +5.<sup>3</sup>

Senyawa arsen di alam terdapat dalam 3 bentuk yakni arsen trichlorida ( $\text{AsCl}_3$ ) berupa cairan berminyak, arsen trioksida ( $\text{As}_2\text{O}_3$ , arsen putih) berupa kristal putih dan berupa gas arsine ( $\text{AsH}_3$ ). Lewisite, yang sering disebut sebagai gas perang, merupakan salah satu turunan gas arsine. Umumnya arsen tidak berbau, tetapi beberapa senyawanya dapat mengeluarkan bau bawang putih. Racun arsen pada umumnya mudah larut dalam air, khususnya dalam air panas.<sup>5</sup>

Ambang batas arsen dalam air minum berdasarkan *World Health Organization* (WHO) maksimum hanya sebesar 20 ppb, sedangkan berdasarkan *The U.S Environmental Protection Agency* (EPA) sebesar 2-20 ppb.<sup>7</sup>

Walaupun arsen dikategorikan sebagai logam berat, pada abad 18 - 20 sejumlah senyawaan arsen pernah digunakan sebagai obat, meliputi arspenamine dan arsen trioksida. Arspenamine dikenal sebagai neosalvarsan yang ditujukan untuk syphilis dan trypanosomiasis, namun

sekarang telah digantikan dengan antibiotik yang lebih modern. Arsen trioksida umumnya digunakan untuk pengobatan kanker. <sup>5</sup>

## 2.2. Voltametri Siklik <sup>15</sup>

Voltametri Siklik merupakan salah satu jenis teknik voltametri dimana pemberian potensial dilakukan secara bolak-balik sehingga informasi reduksi dan oksidasi dapat teramati dengan baik. Informasi tentang analit diperoleh dari pengukuran arus sebagai fungsi potensial kerja. Teknik voltametri siklik ini merupakan teknik yang paling luas digunakan untuk memperoleh informasi kualitatif dan kuantitatif dalam reaksi elektrokimia, karena merupakan metode yang cepat dan sederhana untuk mengkarakterisasi reaksi yang terjadi di dalam sel elektrokimia.

Instrumen yang digunakan dalam voltametri siklik adalah potensiostat (Gambar 2.1). Pada sistem terbuka ( $i = 0$ ), potensial elektroda berada dalam kesetimbangan ( $E_{eq}$  vs elektroda pembanding). Pada saat potensial eksternal yang diberikan ( $E_{appl}$ ), maka arus akan mengalir melalui sel. Potensial elektroda akan berganti nilainya ( $E$  vs elektroda pembanding). Diasumsikan elektroda pembanding tidak terpolarisasi dengan keberadaan arus tersebut, sehingga potensial tidak berubah. Maka berlaku persamaan :

$$\begin{aligned} E_{appl} &= E + iR_s \\ &= E_{eq} + \eta + iR_s \quad \dots\dots\dots(1) \end{aligned}$$

$iR_s$  = impedansi

$\eta$  = overpotensial

Apabila nilai impedansi ini kecil (kurang dari 1 – 2 mV), maka tidak akan terjadi *overpotensial*. Sehingga dapat digunakan sel elektrokimia dengan dua elektroda, yaitu elektroda kerja dan elektroda pendukung. Jika harga impedansi tinggi maka digunakan sel elektrokimia dengan tiga elektroda (elektroda kerja, elektroda pendukung dan elektroda pembanding), dimana arus akan mengalir antara elektroda kerja dan elektroda pendukung. Potensial elektroda kerja dimonitor secara terus menerus oleh elektroda pembanding sehingga potensial kerjanya akan tetap konstan dan harga impedansi ( $iR_s$ ) akan menjadi sangat kecil.



**Gambar 2.1. Potensiostat**

Berdasarkan mekanisme reaksi yang terjadi, voltametri siklik terbagi menjadi tiga jenis yaitu sistem *reversible*, *irreversible* dan *quasi-reversible*. Untuk reaksi yang berlangsung secara *reversible*, sistem redoks tetap berada dalam kesetimbangan selama scan potensial terus berlangsung. Konsentrasi dari spesi yang tereduksi dan teroksidasi pada permukaan elektroda ditentukan dengan persamaan Nernst :



$$E = E^o - \frac{2,303RT}{nF} \text{Log} \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} \dots\dots\dots(3)$$

E = potensial sel

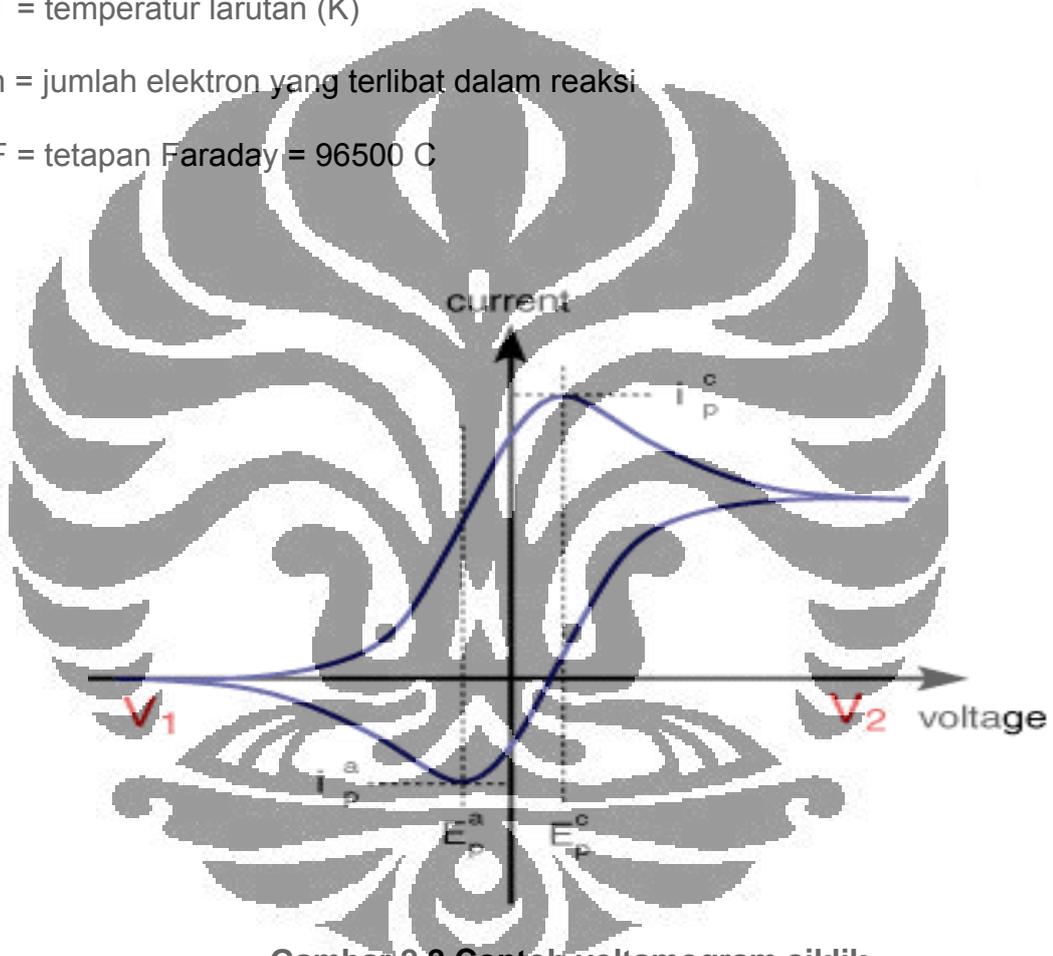
E° = potensial standar sel

R = tetapan Rydberg = 8,314 J/Kmol

T = temperatur larutan (K)

n = jumlah elektron yang terlibat dalam reaksi

F = tetapan Faraday = 96500 C



Gambar 2.2 Contoh voltamogram siklik

Gambar 2.2 diatas memperlihatkan voltamogram siklik sistem *reversible*. Pada gambar tersebut terlihat bahwa potensial di-scan dari V<sub>1</sub> menuju V<sub>2</sub>, kemudian setelah scan potensial menuju V<sub>2</sub>, scan dibalik arahnya menuju V<sub>1</sub>. Scan dimulai dari V<sub>1</sub> dimana tidak ada arus yang mengalir, Selama potensial di-scan lebih jauh kekanan (kearah reduksi),

arus akan mengalir dan akhirnya mencapai puncak sebelum turun kembali. Ketika scan dibalik, posisi kesetimbangan dibalik pula dengan mengubah produk yang dihasilkan (reduksi) menjadi kembali pada larutan (oksidasi). Besarnya arus untuk pasangan puncak dari reaksi yang berlangsung secara reversible pada suhu 25°C ditentukan dengan persamaan Randles-Sevcik :

$$i_p = (2,69 \times 10^5) n^{3/2} A C D^{1/2} v^{1/2} \dots\dots\dots(4)$$

n = jumlah elektron yang terlibat dalam reaksi

A = luas efektif permukaan elektroda (cm<sup>2</sup>)

C = konsentrasi (mol/cm<sup>3</sup>)

D = koefisien difusi (cm<sup>3</sup>/s)

V = laju potensial atau scan-rate (V/s)

Nilai potensial formal untuk sistem yang reversible ditentukan dari rata-rata potensial puncak anoda (E<sub>pa</sub>) dan katoda ( E<sub>pc</sub>) sesuai dengan persamaan :

$$E^0 = 1/2 (E_{pa} + E_{pc}) \dots\dots\dots(5)$$

Besarnya potensial puncak yang dihasilkan dipengaruhi oleh kinetika transfer elektron. Jika kinetika transfer elektron berlangsung lambat maka besarnya pemisahan potensial puncak akan lebih besar dan akan meningkat sesuai dengan peningkatan scan rate. Apabila potensial puncak yang dihasilkan tidak berubah dengan bertambahnya *scan rate* maka reaksi redoks tersebut bersifat *reversible*. Sebaliknya jika

potensialnya berubah dengan perubahan *scan rate* maka reaksi redoks tersebut bersifat *irreversible*.

Pemisahan potensial puncak antara dua puncak anoda dan katoda (untuk pasangan *reversible*) sesuai dengan persamaan:

$$\Delta E_p = E_{pa} - E_{pc} = 59 \text{ mV}/n \quad \dots\dots\dots(6)$$

Selain mempengaruhi besarnya potensial puncak, kinetika transfer elektron juga mempengaruhi besarnya arus yang dihasilkan. Gangguan transfer elektron yang biasanya berasal dari spesi lain selain analit yang juga ikut bereaksi, sehingga mempengaruhi terjadinya reaksi reduksi dan oksidasi dari analit.

Idealnya, arus anodik dan katodik yang dihasilkan pada sistem *reversible* memiliki perbandingan yang bernilai sama dengan satu ( $i_a/i_c=1$ ) dan perbedaan antara kedua puncak bernilai 58mV-59mV. Pada sistem *quasi reversible* memiliki nilai perbandingan yang lebih besar dari 1.

Pada sistem *irreversible* hanya akan membentuk satu puncak arus pada voltamogram. Hal ini disebabkan transfer elektron berjalan lambat dan kesetimbangan juga berjalan lambat. Proses *irreversible* dapat terjadi pada reduksi atau oksidasi analit yang menghasilkan senyawa tidak elektroaktif. Reversibilitas bergantung pada nilai relatif konstanta laju transfer elektron ( $k_s$ ) dan scan rate ( $v$ ). Jika perbandingan  $k_s$  kecil maka konsentrasi Nernstian tidak dapat ditentukan, reaksi tersebut bersifat *irreversible*. Proses *irreversible* ditandai dengan nilai  $\Delta E_p$  yang lebih besar dari  $59/n$  mV dimana nilainya akan bertambah sesuai dengan bertambahnya *scan rate*. Selama reversibilitasnya tergantung pada nilai  $k_s$

ada kemungkinan untuk mengubah reaksi yang *irreversible* menjadi reaksi yang *reversible* dengan menaikkan *scan rate*. Dengan menaikkan nilai *scan rate* maka tersedia waktu yang cukup bagi konsentrasi di permukaan elektroda untuk mencapai nilai yang sesuai dengan perubahan potensial.

### 2.3. Sensor <sup>17</sup>

Sensor kimia merupakan instrumen analisis yang dilengkapi suatu molekul pengenal berupa material biokimia atau senyawa kimia, yang diletakkan sedekat mungkin atau terintegrasi dengan sebuah *transducer* menghasilkan suatu yang tidak menggunakan pereaksi (*reagentless*) untuk dapat mendeteksi suatu analit secara spesifik.

Bagian terpenting dari suatu sensor kimia adalah elemen pengenalnya (*recognition element*) yang berada dekat *transducer* yang digunakan. Elemen pengenal berperan dalam mengenali dan mengikat analit kimia secara spesifik. *Transducer* kemudian mengubah sinyal kimia yang dihasilkan selama proses pengikatan analit menjadi sinyal output yang dapat dihitung.

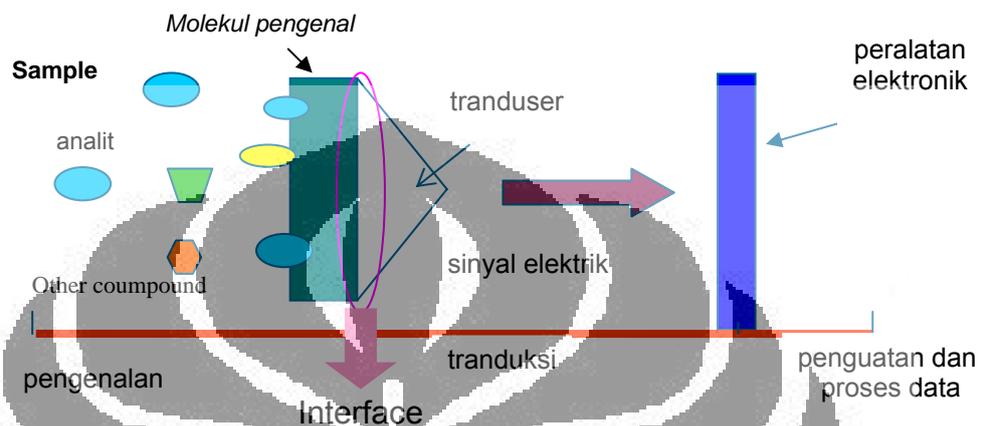
*Transducer* adalah alat yang dapat mengubah proses pengenalan molekul pengenal terhadap suatu analit menjadi data elektrik.

*Transducer* dapat dilapisi dengan senyawa kimia atau pengenal biokimia.

Lapisan ini akan berinteraksi dengan target analit menghasilkan perubahan kimia, yang akan dihubungkan dengan elemen transduksi dalam bentuk signal listrik. Signal yang terbentuk selanjutnya

dihubungkan dengan konsentrasi analit, selanjutnya diperkuat oleh penguat signal dan akhirnya dikonversikan dalam bentuk data.

Secara umum ilustrasi mengenai sensor kimia dapat dilihat pada gambar 2.3.



Gambar 2.3 Ilustrasi sensor kimia<sup>18</sup>

Sensor kimia bergantung pada senyawa-senyawa biologi seperti antibody, enzim, reseptor atau seluruh sel sebagai elemen pengenalnya. Namun kestabilan kimia dan fisika dari biomolekul yang lemah membuat sensor tersebut tidak dapat digunakan pada lingkungan yang keras, walaupun aplikasinya sangat cocok untuk monitoring lingkungan. Selain itu, tidak semua analit memiliki reseptor alami spesifik yang tersedia di alam.<sup>18</sup>

Pengembangan sensor kimia sekarang ini menjadi bidang penelitian yang paling aktif dilakukan. Hal ini dikarenakan aplikasinya mencakup berbagai bidang seperti analisis kimia, industri, lingkungan dan agrikultur.<sup>18</sup>

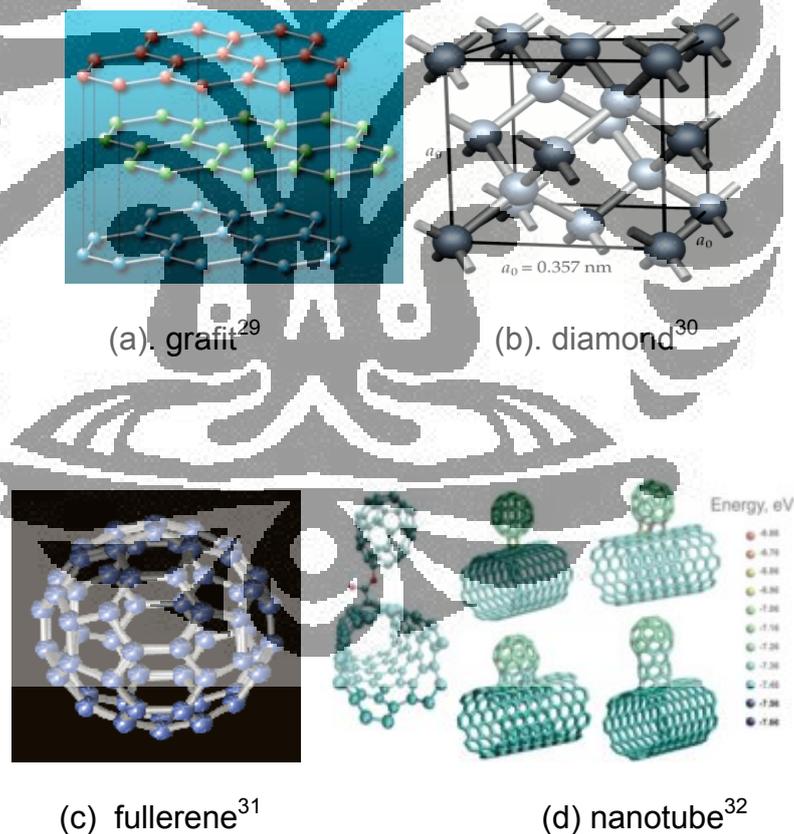
## 2.4. Karbon <sup>19,20</sup>

Karbon (C) adalah unsur yang terdapat pada golongan IVA dengan nomor atom 6 dan mempunyai konfigurasi elektron  $1s^2 2s^2 2p^2$ . Titik lelehnya mencapai lebih dari  $350^{\circ}\text{C}$ . Massa atom relatifnya adalah 12,011 gram/mol.

Berdasarkan allotropinya (bentuk geometris), karbon terbagi dalam tiga kelas besar, yaitu intan, grafit dan fullerenes. Grafit memiliki tingkat kekerasan 2, sedangkan intan pada skala 1-10 berdasarkan skala Mohs. Densitas grafit sebesar  $2,25 \text{ gram/cm}^3$  dan intan  $3,52 \text{ gram/cm}^3$ . Daya hantar listrik grafit lebih besar dibandingkan dengan intan sehingga grafit dapat bertindak sebagai konduktor, sedangkan intan merupakan insulator. Daya hantar grafit dan intan dipengaruhi oleh ikatan antar karbon pada struktur molekulnya. Grafit memiliki struktur susunan atom karbon heksagonal (hibridisasi  $sp^2$ ) dengan lembaran segienam dan masing-masing atom karbon memiliki tiga tetangga terdekat yang tersusun pada masing-masing atom karbon membentuk segitiga samasisi. Atom karbon memiliki empat elektron valensi, tiga elektron valensi membentuk ikatan kovalen dengan tiga atom tetangganya sedangkan satu elektron lagi akan bergerak bebas di permukaan. Elektron inilah yang akan menimbulkan muatan listrik karena dapat menghantarkan arus elektron pada grafit. Intan memiliki struktur susunan atom dodecahedral (hibridisasi  $sp^3$ ). Seluruh elektron valensi atom karbon akan membentuk ikatan kovalen dengan

empat atom tetangganya sehingga sulit untuk dapat menghantarkan arus listrik.

Allotropi karbon lainnya adalah "Buckyball" (*Buckminsterfullerene* atau *fullerene*) yang ditemukan sekitar tahun 1985. *Buckyball* berbentuk seperti soccerball, dipermukaannya tersusun atas 60 atom karbon yang terbagi atas 20 susunan atom karbon berbentuk heksagonal (hibridisasi  $sp^2$ ) dan 12 susunan atom karbon berbentuk pentagonal. Karbon jenis ini bentuk fisiknya kuat. Fullerene juga dapat menghantarkan arus listrik, karena hibridisasinya sama dengan grafit yaitu  $sp^2$ . Struktur allotropi karbon dapat dilihat pada gambar 2.4 berikut:



**Gambar 2.4 Struktur allotropi karbon.**

### 2.4.1. Elektroda Karbon. <sup>21</sup>

Salah satu jenis elektroda kerja adalah elektroda padat (solid electrodes). Materi yang biasa digunakan sebagai elektroda padat adalah platina, emas, perak, nikel, tembaga dan karbon.

Hal penting yang harus diperhatikan dalam penggunaan elektroda padat sebagai elektroda kerja adalah adanya ketergantungan respon yang dihasilkan pada permukaan elektroda. Oleh sebab itu dibutuhkan suatu *pretreatment* berdasarkan jenis materi penyusunnya agar dapat meningkatkan reproduibilitas dari permukaan elektroda tersebut. Ada beberapa cara untuk dapat meningkatkan reproduibilitas dari permukaan elektroda antara lain dengan cara mekanik (*polishing* dengan menggunakan material abrasive), elektrokimia (dengan menggunakan *potential cycling*) dan fisika (pemanasan pada suhu tertentu), kondisi vakum atau sonikasi dalam pelarut tertentu.

Elektroda karbon memiliki kegunaan yang cukup luas dalam bidang elektroanalisis. Hal ini disebabkan, terutama karena harganya yang relatif lebih murah, mudah diperoleh, memiliki kisaran potensial yang cukup lebar, arus *background*-nya rendah, cukup stabil, inert secara kimia, memiliki konduktivitas elektrik yang sangat baik, *biocompatible*, dan dapat digunakan dalam aplikasi sensor.

Namun keterbatasan elektroda karbon yang tidak sensitif terhadap arsen membutuhkan suatu perlakuan awal pada permukaannya, salah satunya dengan memodifikasi permukaannya dengan suatu material tertentu agar menjadi sensitif terhadap arsen. Modifikasi permukaan

elektroda karbon dengan lapisan tipis logam pernah dilakukan dan mampu memberikan respon terhadap deteksi arsen namun sering timbul masalah dalam penggunaan analisis rutin seperti sensitivitasnya rendah, presisinya buruk, reaksi transfer elektronnya lambat, stabilitasnya buruk, dan tidak *reproducible*.

#### 2.4.2. Glassy Karbon. <sup>15,16</sup>

*Glassy carbon* (GC) merupakan material yang impermeable yang terdiri dari kombinasi efektif dari karakter karbon dan kaca. GC sering juga disebut sebagai kaca/*vitreous carbon* karena bentuknya seperti kaca hitam yang mudah pecah.

GC sangat populer digunakan sebagai elektroda kerja karena memiliki sifat mekanik, elektrik, dan konduktivitas termal yang sangat baik, memiliki kisaran potensial yang lebar, inert secara kimia (tahan terhadap pelarut), dan relatif mudah dibuat. Sifat elektrik yang dimiliki GC disebabkan oleh hibridisasinya yang sama dengan grafit ( $sp^2$ ) sehingga dapat menghantarkan arus listrik.

GC termasuk dalam kelas amorphous carbon, yang memiliki struktur amorf, namun kurang reaktif karena kerapatannya yang relatif besar, sifatnya inert, kemurniannya tinggi, dan memiliki pori-pori berdekatan dalam ukuran mikro.

GC dapat dibuat dengan karbonasi dari bahan/resin *molded/thermosetting polymeric (phenol-formaldehyde)* dalam keadaan inert atmosfer atau vakum. Proses karbonasi dilakukan secara perlahan-

lahan dengan suhu antara 300<sup>0</sup>-1200<sup>0</sup>C. Hal ini dilakukan dengan maksud untuk menghilangkan oksigen dan hidrogen. Agar GC dapat menjadi *mirror-like/shiny* maka dapat dilakukan perlakuan awal di permukaannya dengan *polishing* menggunakan material *abrasive* seperti amplas (silika karbida),  $\alpha$  – alumina kemudian di sonikasi.

Elektroda GC dapat dimodifikasi secara biokimia dan secara kimia. Modifikasi secara biokimia maksudnya dengan melapisi elektroda dengan membran yang mengandung biomolekul tertentu, seperti enzim dan molekul biokimia lainnya. Modifikasi secara kimia terdiri dari dua macam, yaitu modifikasi secara keseluruhan (*bulk modified electrodes*) dan modifikasi pada permukaannya (*surface modified electrodes*).

## 2.5. SEM (*Scanning Electron Microscope*)<sup>22</sup>

SEM merupakan suatu mikroskop elektron yang mampu menghasilkan gambar beresolusi tinggi dari sebuah permukaan sampel. Gambar yang dihasilkan oleh SEM memiliki karakteristik penampilan tiga dimensi, dan dapat digunakan untuk menentukan struktur permukaan dari sampel. Hasil gambar dari SEM hanya ditampilkan dalam warna hitam putih.

SEM menerapkan prinsip difraksi elektron, dimana pengukurannya sama seperti mikroskop optik. Prinsipnya adalah elektron yang ditembakkan akan dibelokkan oleh lensa elektromagnetik dalam SEM.

SEM menggunakan suatu sumber elektron berupa pemacu elektron (*electron gun*) sebagai pengganti sumber cahaya. Elektron-elektron ini

akan diemisikan secara termionik (emisi elektron dengan membutuhkan kalor, sehingga dilakukan pada temperatur yang tinggi) dari sumber elektron. Elektron-elektron yang dihasilkan adalah elektron berenergi tinggi, yang biasanya memiliki energi berkisar 20 keV-200 keV atau sampai 1 MeV.

Dalam prinsip pengukuran ini dikenal dua jenis elektron, yaitu elektron primer dan elektron sekunder. Elektron primer adalah elektron berenergi tinggi yang dipancarkan dari katoda (Pt, Ni, W) yang dipanaskan. Katoda yang biasa digunakan adalah tungsten (W) atau lanthanum hexaboride ( $\text{LaB}_6$ ). Tungsten digunakan karena memiliki titik lebur yang paling tinggi dan tekanan uap yang paling rendah dari semua metal, sehingga memungkinkannya dipanaskan pada temperatur tinggi untuk emisi elektron.

Elektron sekunder adalah elektron berenergi rendah, yang dibebaskan oleh atom pada permukaan. Atom akan membebaskan elektron sekunder setelah ditembakkan oleh elektron primer. Elektron sekunder inilah yang akan ditangkap oleh detektor, dan mengubah sinyal tersebut menjadi suatu sinyal image (gambar).

Proses pemindaian (*scanning process*) SEM secara singkat dapat dijelaskan sebagai berikut. Sinar elektron, yang biasanya memiliki energi berkisar dari beberapa ribu eV hingga 50 kV, difokuskan oleh satu atau dua lensa kondenser menjadi sebuah sinar dengan spot focal yang sangat baik berukuran 1 nm hingga 5 nm. Sinar tersebut melewati beberapa pasang gulungan pemindai (*scanning coils*) di dalam lensa obyektif, yang

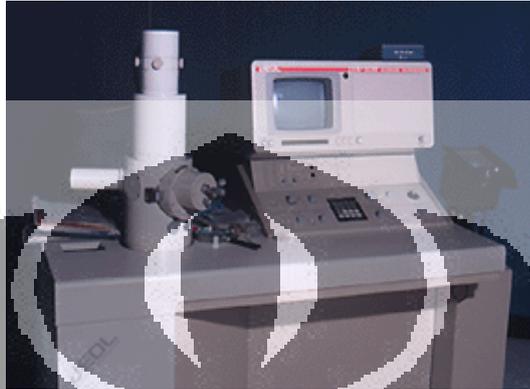
akan membelokkan sinar tersebut di atas area berbentuk persegi dari permukaan sampel. Pada saat elektron-elektron primer mengenai permukaan, mereka dipancarkan secara *in-elastis* oleh atom-atom di dalam sampel.

Dengan kejadian penghamburan ini, sinar elektron primer menyebar secara efektif dan mengisi volume berbentuk air mata, yang dikenal sebagai volume interaksi, memanjang dari kurang dari 100 nm hingga sekitar 5  $\mu\text{m}$  ke permukaan. Interaksi di dalam wilayah ini mengakibatkan terjadinya emisi elektron sekunder, yang kemudian dideteksi untuk menghasilkan sebuah gambar. Elektron-elektron sekunder akan ditangkap oleh detektor, dan mengubah sinyal tersebut menjadi suatu sinyal image (gambar). Kekuatan cahaya tergantung pada jumlah elektron-elektron sekunder yang mencapai detektor.

SEM memiliki beberapa keunggulan, seperti: kemampuan untuk menggambar area yang besar secara komparatif dari spesimen; kemampuan untuk menggambar materi *bulk*, dan berbagai mode analitikal yang tersedia untuk mengukur komposisi dan sifat dasar dari spesimen. Tergantung dari instrumen, resolusi dapat jatuh di suatu tempat diantara kurang dari 1 nm dan 20 nm. Pembesaran gambar dan resolusi SEM yang tinggi dipengaruhi oleh besarnya energi elektron yang diberikan. Semakin kecil panjang gelombang yang diberikan oleh elektron, energinya semakin besar, sehingga resolusinya juga semakin tinggi.

Preparasi sampel pada SEM harus dilakukan dengan hati-hati karena memanfaatkan kondisi vakum serta menggunakan elektron

berenergi tinggi. Sampel yang digunakan harus dalam keadaan kering dan bersifat konduktif (menghantarkan elektron). Bila tidak, sampel harus dibuat konduktif terlebih dahulu oleh pelapisan dengan karbon, emas, atau platina.



**Gambar 2.5 SEM**

## **2.6. Zeolit** <sup>23,24</sup>

Nama Zeolit pertama kali diperkenalkan oleh ahli mineral berkebangsaan Swedia yaitu Baron Freiherr Axel Cronstedt ketika menemukan suatu mineral pada tahun 1756. Zeolit berasal dari bahasa Yunani, "zein" yang berarti mendidih(membuahi) dan "lithos" yang berarti batu, sehingga zeolit berarti batu yang berbuih. Hal ini sesuai dengan kemampuan zeolit yang akan menghamburkan uap, seperti air mendidih jika dipanaskan.

### **2.6.1 Struktur Kerangka Zeolit** <sup>25</sup>

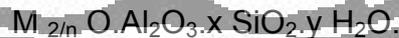
Zeolit merupakan suatu kristal alumina silikat terhidrat dengan beberapa logam golongan IA dan IIA ( alkali dan alkali tanah) yang terikat didalamnya. Struktur zeolit terbentuk dari kerangka tetrahedral  $\text{SiO}_4$  dan

$\text{AlO}_4$  yang terikat melalui sharing atom O. Hasilnya adalah kerangka 3 dimensi yang sedikit terbuka sehingga ada saluran atau rongga yang dapat digunakan oleh molekul-molekul air dan kation-kation sebagai penyeimbang muatan.

Didalam struktur zeolit, atom Si bervalensi empat, sedangkan atom Al bervalensi tiga atau muatan elektron  $\text{SiO}_4$  berbeda satu satuan dengan muatan  $\text{AlO}_4^-$ , sehingga untuk menyeimbangkan muatan tersebut masuklah kation-kation logam alkali atau alkali tanah didalam rongga-rongganya, misalnya  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  dan  $\text{Ba}^{2+}$ . Kation ini dapat bergerak bebas karena terikat kurang kuat didalam pusat rongga dan tidak terikat pada posisi yang tetap serta dapat ditukar dengan kation lain yang bermuatan sama.

Selain kation-kation logam alkali atau alkali tanah, didalam rongga zeolit juga terdapat molekul air yang bergerak bebas dan dapat didehidrasi dari zeolit dengan cara pemanasan.

Rumus empiris zeolit yaitu:



dengan: M : kation alkali atau alkali tanah

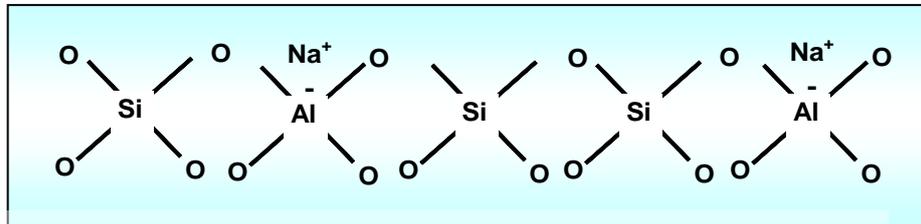
n : valensi logam alkali

x : bilangan tertentu ( 2 – 10)

y : bilangan tertentu ( 2 – 7)

Dengan demikian zeolit terdiri dari 3 komponen yaitu kerangka dasar aluminasilikat, kation yang dapat dipertukarkan dan fase air. Ikatan

Al-Si-O membentuk struktur kristal, sedangkan logam alkali atau alkali tanah merupakan sumber kation yang dapat dipertukarkan.

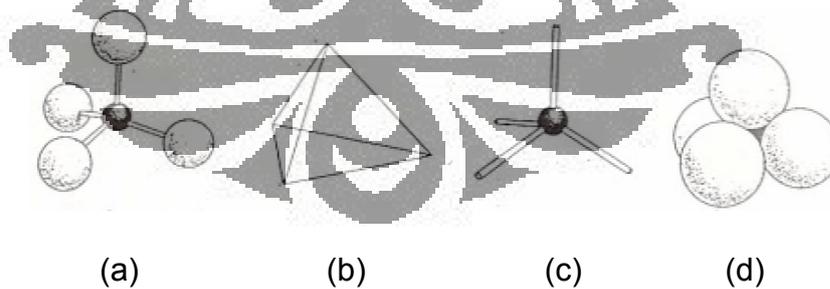


Gambar 2.6 Dua dimensi dari tetrahedral  $\text{SiO}_4$  dan  $\text{AlO}_4^-$  dengan kation  $\text{Na}^+$

Secara garis besar klasifikasi unit penyusun kerangka dasar kristal zeolit adalah:

1. Unit pembangun primer

Unit pembangun ini merupakan unit terkecil penyusun kerangka zeolit yang terdiri dari tetrahedral  $\text{SiO}_4$  dan  $\text{AlO}_4$ . Kerangka ini menentukan tipe struktur zeolit serta merupakan bagian zeolit yang paling stabil. Pada unit ini Si dan Al terletak di pusat tetrahedral dan atom oksigen pada keempat sudut tetrahedralnya. (Gambar 2.7)



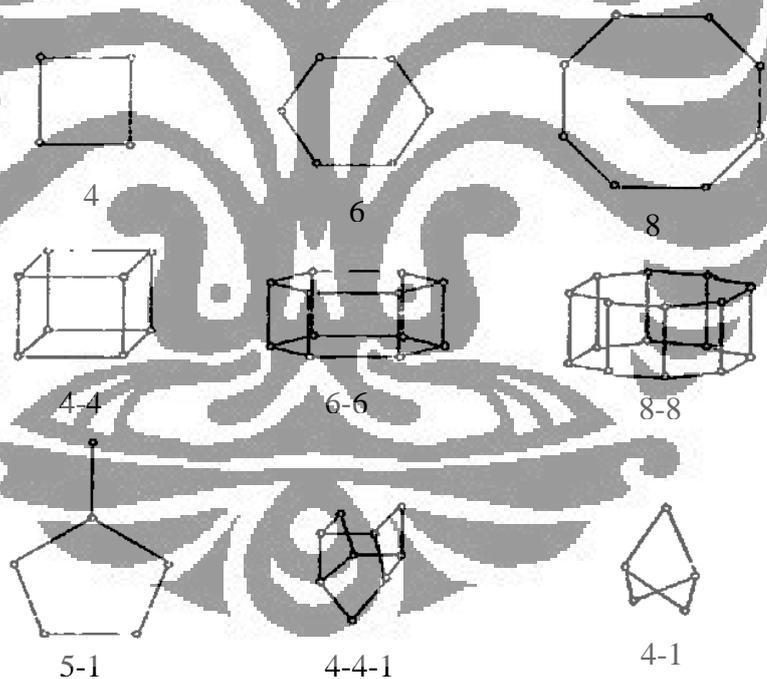
Gambar 2.7 Model Unit Pembangun Primer  
(a) Bola tongkat ; (b) Padatan ; (c) Kerangka ; (d) Kelompok bola

## 2. Unit pembangun sekunder

Unit ini merupakan gabungan dari beberapa unit primer yang saling berikatan dengan cara menggunakan tiap satu atom oksigen secara bersama. Ada tiga jenis unit pembangun sekunder yang dapat membentuk berbagai cincin, yaitu:

- cincin tunggal, yaitu unit bangunan cincin lingkaran 4, 6 atau 8
- cincin ganda lingkaran (unit bangunan prisma) yaitu cincin lingkaran 4-4, 6-6 atau 8-8
- cincin kompleks yaitu unit bangunan kompleks 4-1, 5-1, 4-4-1.

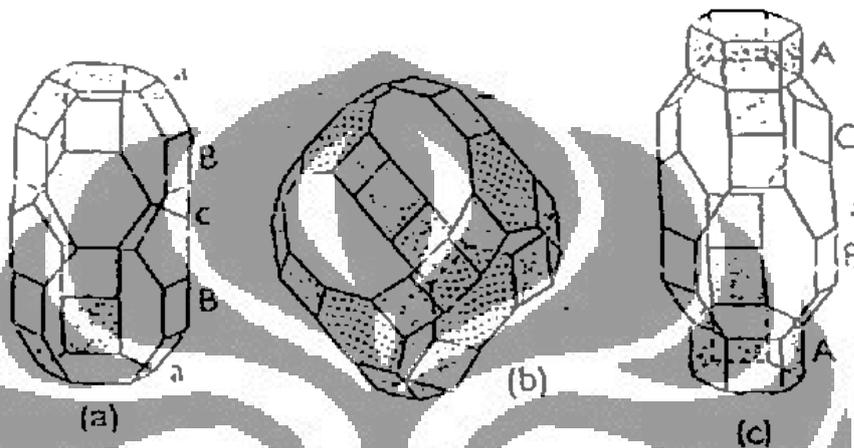
Seperti ditunjukkan pada gambar 2.8



**Gambar 2.8 Unit Pembangun Sekunder**

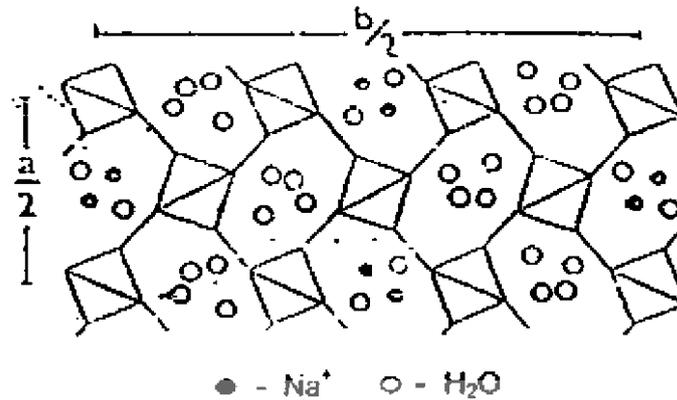
### 3. Unit pembangun tersier

Unit ini merupakan gabungan dari beberapa unit sekunder yang berikatan dengan cara yang sama seperti pada unit pembangun yang lain, sehingga membentuk suatu polihedral yang merupakan struktur kristal zeolit. Seperti ditunjukkan pada gambar 2.9



**Gambar 2.9 Unit-unit Polihedral Zeolit**  
(a) erionit ; (b) faujasit ; (c) kabasit

Struktur kristal zeolit merupakan gabungan dari sejumlah unit pembangun sekunder yang tersusun sedemikian rupa sehingga membentuk rongga-rongga dan saluran. Rongga-rongga dan saluran ini berisi kation dan molekul air. Kation-kation tersebut tidak terikat pada posisi yang tetap melainkan dapat bebas bergerak dalam rongga zeolit sehingga kation tersebut dapat digantikan dengan kation lain tanpa merusak struktur zeolit. Karena molekul air juga dapat bergerak bebas dalam rongga, maka zeolit dapat menyerap air secara reversibel. Posisi kation dan molekul air dalam rongga zeolit ditunjukkan pada gambar 2.10



**Gambar 2.10 Posisi kation dan molekul air dalam rongga zeolit**

Pada setiap kombinasi bentuk-bentuk dasar akan menghasilkan kristal berpori dengan pola dan dimensi saluran yang tertentu. Sistem pori zeolit terdiri dari saluran-saluran sejajar yang saling terhubung dengan saluran air yang tegak lurus, sehingga memungkinkan masuknya molekul tamu. Molekul tamu adalah molekul yang menjalani proses adsorpsi dengan bantuan permukaan zeolit dan harus berdifusi menyusuri saluran pori untuk mencapai permukaan dalam zeolit.

Berdasarkan dimensi arah difusi molekul tamu pada kristal zeolit, maka sistem pori dikelompokkan menjadi 3, yaitu:

- a. Sistem pori satu dimensi, dimana salurannya sejajar dan saluran penghubungnya berukuran kecil, sehingga sangat sulit dilalui molekul tamu. Sistem ini terdapat pada zeolit jenis mordenit, mazzite dan laumontit.
- b. Sistem pori dua dimensi, dimana saluran yang sejajar dihubungkan oleh saluran yang berukuran molekul, sehingga molekul dapat bergerak dengan arah dua dimensi. Sistem ini terdapat pada zeolit jenis ferrierit.

- c. Sistem pori tiga dimensi yaitu saluran yang sejajar dihubungkan oleh saluran yang berukuran molekul sedemikian rupa sehingga molekul tamu dapat bergerak dengan arah tiga dimensi. Sistem ini terdapat pada zeolit jenis khabazit, faujasit dan erionit.

### 2.6.2 Jenis-jenis Zeolit <sup>25</sup>

Menurut cara pembentukannya, zeolit dibedakan menjadi dua, yaitu:

#### a. Zeolit alam

Zeolit alam merupakan zeolit yang terbentuk oleh proses alam (zeolitisasi). Beberapa zeolit alam tersebut diantaranya terdapat dalam tabel berikut:

Nama mineral	Rumus kimia unit sel
Analsim	$\text{Na}_{16}(\text{Al}_{16}\text{Si}_{16}\text{O}_{96}) \cdot 16\text{H}_2\text{O}$
Connardit	$(\text{Na}_2\text{Ca})(\text{Al}_4\text{Si}_6\text{O}_{20}) \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
Epistilbit	$(\text{Ca}, \text{Na}_2)_3(\text{Al}_6\text{Si}_{18}\text{O}_{48}) \cdot 16\text{H}_2\text{O}$
Erionit	$(\text{NaCa}_5\text{K})_9(\text{Al}_9\text{Si}_{27}\text{O}_{72}) \cdot 27\text{H}_2\text{O}$
Faujasit	$\text{Na}_{58}(\text{Al}_{58}\text{Si}_{134}\text{O}_{384}) \cdot 16\text{H}_2\text{O}$
Ferrierit	$(\text{Na}_{16}\text{Mg}_2)(\text{Al}_{58}\text{Si}_{134}\text{O}_{384}) \cdot 18\text{H}_2\text{O}$
Filipsit	$(\text{Na}, \text{K})_{10}(\text{Al}_{10}\text{Si}_{22}\text{O}_{64}) \cdot 16\text{H}_2\text{O}$
Gismondin	$(\text{CaNa}_2\text{K}_2)_4(\text{Al}_8\text{Si}_8\text{O}_{48}) \cdot 16\text{H}_2\text{O}$
Harmotom	$(\text{Ba}, \text{Na}_2)_2(\text{Al}_4\text{Si}_{12}\text{O}_{32}) \cdot 12\text{H}_2\text{O}$
Heulandit	$\text{Ca}_4(\text{Al}_8\text{Si}_{28}\text{O}_{72}) \cdot 24\text{H}_2\text{O}$
Kabazit	$(\text{Na}_2\text{Ca})_6(\text{Al}_{12}\text{Si}_{24}\text{O}_{72}) \cdot 40\text{H}_2\text{O}$

Klinoptilolit	$(\text{Na}_4\text{K}_4)(\text{Al}_8\text{Si}_{40}\text{O}_{96}) \cdot 24\text{H}_2\text{O}$
Laumonit	$\text{Ca}(\text{Al}_8\text{Si}_{16}\text{O}_{48}) \cdot 16\text{H}_2\text{O}$
Mordenit	$\text{Na}_8(\text{Al}_8\text{Si}_{40}\text{O}_{96}) \cdot 24\text{H}_2\text{O}$

**Tabel 2.1 Jenis mineral zeolit yang ada pada batuan sedimen**

b. Zeolit buatan

Zeolit buatan atau sintetis adalah zeolit hasil rekayasa yang disintesis melalui proses kimia. Zeolit sintesis pertama kali dicoba oleh Union Carbide Corporation pada tahun 1948. Mereka mencoba membuat sintesis kabasit dari gel silika, namun tidak berhasil. Kemudian pada tahun 1949, Union Carbide mencoba kembali pada kondisi hidrotermal dengan memakai silika dan alumina terlarut dalam suasana basa (pH 8-13), juga dipakai logam alkali seperti kalsium, magnesium dan natrium., selanjutnya larutan direaksikan pada suhu 200-300°C. Waktu reaksi divariasikan mulai dari beberapa hari sampai seminggu. Hasilnya berupa analsim atau mordenit dengan pori kecil.

**2.6.3 Pembuatan Zeolit** <sup>24</sup>

Bahan utama pembentuk zeolit adalah silika dan alumina. Sumber silika dapat diperoleh dari natrium silika, silika sol maupun silika gel, sedangkan sumber alumina dapat diperoleh dari aluminium sulfat. Bahan pembentuk zeolit lainnya adalah asam, basa, garam-garam logam alkali klorida dan air. Pada beberapa jenis zeolit diperlukan molekul-molekul pengarah sebagai *template* pada proses pembentukan strukturnya.

Zeolit sintesis dibuat melalui proses hidrotermal dan biasanya melalui proses hidrogel. Sistem hidrotermal merupakan sistem tertutup dengan memakai air sebagai pelarut, sehingga dihasilkan tekanan uap air dari sistem tersebut. Sedangkan proses hidrogel adalah proses kristalisasi gel natrium aluminasilikat dalam sistem hidrotermal tertutup pada suhu yang bervariasi antara suhu kamar sampai  $200^{\circ}\text{C}$ , biasanya suhu kristalisasi yang dipakai mendekati suhu titik didih air. Namun untuk hal-hal tertentu diperlukan suhu kristalisasi yang tinggi, misalnya dalam pembuatan zeolit jenis modernit. Waktu kristalisasi bervariasi dari beberapa jam hingga beberapa hari.

Tahap awal pembentukan zeolit adalah pembentukan gel aluminasilikat dalam suasana basa. Waktu yang dibutuhkan untuk pembentukan gel tergantung pada konsentrasi masing-masing spesies yang ada. Pada kondisi hidrotermal dan dengan adanya kation logam serta molekul-molekul pengarah, gel aluminasilikat tersebut tertata ulang membentuk inti-inti zeolit yang kemudian berkristalisasi membentuk struktur zeolit yang diinginkan.

Pertumbuhan inti terjadi secara spontan didalam larutan. Pembentukan inti terus menerus terjadi sampai inti mencapai ukuran yang dibutuhkan untuk pertumbuhan kristal. Kemudian kristal tumbuh hingga mencapai ukuran tertentu, pertumbuhan kristal sejalan dengan waktu pemanasan.

#### 2.6.4 Penggunaan Zeolit <sup>24</sup>

Zeolit banyak diaplikasikan dalam bidang sensor, karena zeolit mempunyai sifat sebagai berikut;

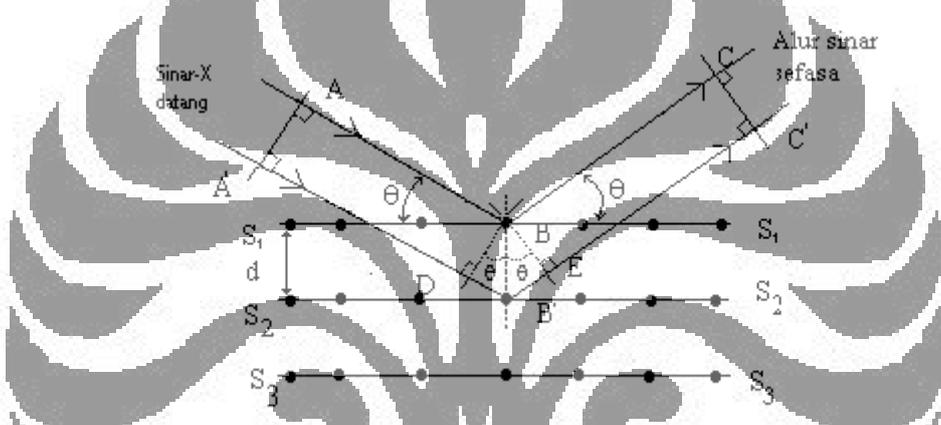
- a. Dapat mempertukarkan ion, hal ini berkaitan dengan struktur zeolit yang berongga. Rongga ini biasanya berisi molekul air dan kation-kation bebas yang dapat dipertukarkan.
- b. Dapat berfungsi sebagai adsorben, Zeolit mampu memisahkan molekul berdasarkan perbedaan ukuran, struktur dan polaritas dari molekul yang disaring.
- c. Katalis, karena zeolit mempunyai pusat-pusat aktif yang berada didalam saluran antar zeolit. Akibatnya, proses katalitik hanya terjadi pada molekul-molekul yang dapat melewati saluran tersebut.

#### 2.7 XRD (X-Ray Diffraction). <sup>26,27</sup>

Metode difraksi sinar X dapat digunakan baik untuk analisis kualitatif maupun analisis kuantitatif. Secara kualitatif, XRD dapat mengidentifikasi unsur atau senyawa, sedangkan secara kuantitatif digunakan untuk mengetahui prosentase kristal pada campuran. Setiap bahan (*kristalin/non amorf*) mempunyai karakteristik pola-pola difraksi tertentu, hal ini akan muncul baik bahan ini dalam keadaan murni atau merupakan bagian dari suatu campuran.

Sinar-X dipantulkan, dibiaskan dan diteruskan apabila melalui suatu bahan. Andaikan garis-garis  $S_1 S_1$ ,  $S_2 S_2$  dan  $S_3 S_3$  seperti pada gambar 2.7, mewakili bidang-bidang atom yang sejajar dengan

permukaan hablur dan dipisah satu sama lain pada jarak,  $d$ . Demikian juga, andaikan garis-garis  $AB$  dan  $A'B'$  mewakili lintasan alur sinar-X pada panjang gelombang yang menuju ke bidang-bidang hablur pada sudut  $\theta$  terhadap bidang dan masing-masing dipantulkan dalam arah  $BC$  dan  $B'C'$ . Supaya gelombang dari  $B$  dapat menguatkan gelombang yang dipantulkan dari  $B$  di  $C C'$ , kedua gelombang harus sefasa. Dengan kata lain, beda lintasan antara gelombang  $A' B' C'$  terhadap gelombang  $ABC$  harus merupakan kelipatan bulat panjang gelombang sinar-X itu, yaitu :



**Gambar 2.11 Pantulan sinar-X oleh bidang atom  $S_1S_1$  dan  $S_2S_2$  terpisah pada jarak  $d$**

$$(A'B' + B'C') - (AB + BC) = n\lambda \dots\dots\dots(7)$$

Oleh sebab  $DB' = B'E = d \sin \theta$ , maka syarat di atas dipenuhi apabila:

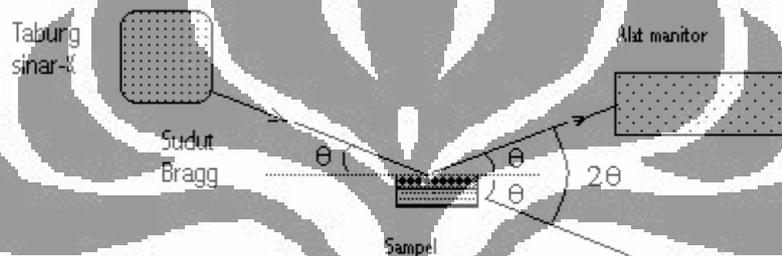
$$2d \sin \theta = n \lambda \dots\dots\dots(8)$$

Persamaan (2) dinamakan sebagai syarat Bragg dan sudut  $\theta$  dikenal sebagai sudut Bragg untuk penyinaran sinar-X oleh bidang-bidang atom hablur yang dipisahkan pada jarak  $d$ . dan  $n = 1,2,3,\dots\dots$

Sampel seperti serbuk dengan permukaan rata dan mempunyai ketebalan yang cukup untuk menyerap alur sinar-X yang menuju keatasnya. Puncak-

puncak difraksi yang dihasilkan dituliskan dengan menggunakan alat pencacah. Umumnya menggunakan pencacah Geiger dan sintilasi. Alat monitor dapat diputar mengelilingi sampel dan diatur pada sudut  $2\theta$  terhadap alur datang.

Alat monitor dijajarkan supaya sumbunya senantiasa melalui dan bersudut tepat dengan sumbu putaran sampel. Intensitas sinar-X yang difraksi sebagai fungsi sudut  $2\theta$ .



**Gambar 2.12 Skema Difraktometer Serbuk**

Metode difraktometri digunakan juga untuk mengukur ukuran hablur bagi sampel polihablur berbentuk saput. Dari lebar jalur garis-garis difraksi, ukuran hablur,  $s$ , film dapat ukur dengan persamaan Scherrer.

$$s = \frac{K\lambda}{D \cos \theta} \dots \dots \dots (9)$$

Dengan  $D$  adalah sudut garis difraksi di setengah tinggi maksimum difraksi,  $\theta$ , sudut Bragg,  $K$  konstanta ( $\sim 1$ ) dan  $\lambda$  panjang gelombang sinar-X yang digunakan. Untuk difraksi sinar-X, sampel disediakan dalam bentuk serbuk.

## BAB III

### PERCOBAAN

#### 3.1. Bahan dan Peralatan

##### 3.1.1. Bahan-bahan

Sodium metaarsenit dari Wako, *poly(diallyldimethylammonium chloride)* (PDDA) 10% dari Aldrich, *poli (sodium 4-styrene sulfonate)*(PSS) dari *flurochem*, tetramethylammoniumhidroxide (TMAOH) 20% dari Merck. Natrium hidroksida, kalium klorida, asam klorida, hidrogen peroksida, aluminium sulfat, besi klorida, amonium hidroksida, water glass, seluruhnya dengan spesifikasi pro analisis (p.a) diperoleh dari Merck. Alumina slurry dari Buehler, USA. Aquademineralisata dari Brataco Chemika. Elektroda glassy carbon Grade GC-20SS dari Tokai Carbon, Tokyo-Japan.

##### 3.1.2. Peralatan

Pengukuran arus secara voltametri siklik dikerjakan menggunakan potensiostat EDAX dengan sistem tiga elektroda. Sistem tiga elektroda tersebut menggunakan elektroda glassy carbon yang telah dimodifikasi dengan zeolit sebagai elektroda kerja, elektroda Ag/AgCl jenuh dalam KCl 3,5M sebagai elektroda pembanding dan elektroda Pt sebagai elektroda pendukung. Alat sonikasi yang digunakan adalah merk Branson 2510 dan pH meter bermerk Wagtech. Alat lain yang digunakan adalah bulb, hot plate, magnetic stirrer, neraca analitic, digital multimeter, seperangkat alat

refluks dan peralatan gelas seperti gelas piala, labu ukur, pipet ukur, batang pengaduk, pipet volumetri dan corong.

## **3.2. Cara Kerja**

### **3.2.1. Pembuatan Larutan**

#### **3.2.1.1. Pembuatan larutan HCl 0,1 M**

Sebanyak 2,10 mL asam klorida ( 37%) dimasukkan kedalam labu 250 mL dan diencerkan dengan aquademineralisasi hingga tanda tera.

#### **3.2.1.2. Pembuatan stok larutan Arsen**

Larutan stok arsen (III) 0,01M dibuat dengan melarutkan 0,068 gram sodium (meta) arsenit kedalam HCl 0,1M dalam labu ukur 50ml. Larutan stok arsen (III) 0,001M disiapkan dengan cara memipet larutan stok arsen (III) 0,01M sebanyak 5 mL kemudian dilarutkan dengan HCl 0,1 M dalam labu ukur 50 mL, sedangkan untuk larutan stok arsen (III) 0,0001M disiapkan dengan cara memipet larutan stok arsen (III) 0,001M sebanyak 5 mL kemudian dilarutkan dengan HCl 0,1 M dalam labu ukur 50 mL. Dari larutan stok tersebut kemudian dilakukan pengenceran untuk memperoleh beberapa variasi konsentrasi.

#### **3.2.1.3. Pembuatan larutan H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 0,1 M**

Sebanyak 1 mL hidrogen peroksida ( 34 g/mol,30%) dimasukkan kedalam labu 100 mL dan diencerkan dengan aquademineralisasi hingga tanda tera.

#### 3.2.1.4. Pembuatan larutan NaCl 0,1 M

Sebanyak 0,3041 gram NaCl dimasukkan kedalam labu 100 mL dan diencerkan dengan aquademineralisasi hingga tanda tera.

#### 3.2.1.5. Pembuatan larutan NH<sub>4</sub>OH 0,1 M

Sebanyak 0,80 mL NH<sub>4</sub> OH dimasukkan kedalam labu 50 mL dan diencerkan dengan aquademineralisasi hingga tanda tera.

#### 3.2.1.6. Pembuatan larutan PDDA (*Polydiallyldimethylammoniumchloride*)

Sebanyak 1 mL PDDA dilarutkan kedalam 30 mL larutan NaCl 0,1M.

#### 3.2.1.7. Pembuatan larutan PSS (*Polystyrenesulfonate*)

Sebanyak 1,04 gram PSS dilarutkan kedalam 30 mL larutan NaCl 0,1M.

#### 3.2.1.8. Pembuatan larutan FeCl<sub>3</sub>

Sebanyak 0,4508 gram FeCl<sub>3</sub>.6 H<sub>2</sub>O dimasukkan kedalam labu 50 mL dan diencerkan dengan aquademineralisasi hingga tanda tera.

### **3.2.1.9. Pembuatan jembatan garam elektroda pembanding (Ag/AgCl)**

Sebanyak 35,00 gram KCl dan 5 gram agar-agar powder kemudian dilarutkan dengan 100 mL air dalam gelas piala, setelah itu campuran tersebut dipanaskan sampai mendidih. Tube elektroda pembanding dicelupkan dalam campuran tersebut hingga ketinggian  $\pm 1,5$  cm. Setelah itu elektroda diangkat dan didinginkan sampai mengeras.

### **3.2.1.10. Pembuatan larutan KCl 3,5M**

Sebanyak 26,0925 gram KCl (BM = 74,55 g/mol) lalu dimasukkan kedalam labu ukur 100 mL, kemudian dilarutkan dan diencerkan dengan aquademineralisasi hingga tanda tera.

### **3.2.1.11. Pembuatan larutan asam untuk pembersihan elektroda**

Larutan asam dibuat dengan mencampurkan larutan HCl 0,1M dengan  $\text{H}_2\text{O}_2$  0,1 M juga  $\text{H}_2\text{O}$  dengan perbandingan volume sebesar 1 : 1 : 4.

### **3.2.1.12. Pembuatan larutan basa untuk pembersihan elektroda**

Larutan basa dibuat dengan mencampurkan larutan  $\text{NH}_4\text{OH}$  0,1 M dengan  $\text{H}_2\text{O}_2$  0,1 M juga  $\text{H}_2\text{O}$  dengan perbandingan volume sebesar 1 : 1 : 4.

### 3.2.2. Pembersihan Elektroda

Elektroda glassy carbon dipoles dengan menggunakan  $\alpha$ - *alumina slurry* hingga permukaannya mengkilap, kemudian disonikasi berturut-turut dengan menggunakan larutan asam (larutan yang mengandung HCl, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> dan H<sub>2</sub>O) dan larutan basa (larutan yang mengandung NH<sub>4</sub>OH, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> dan H<sub>2</sub>O) selama 20 menit, selanjutnya dibilas dengan menggunakan aquades. Selanjutnya elektroda *glassy carbon* disingkat GC.

### 3.3. Modifikasi Elektroda GC dengan Zeolit

#### 3.3.1. Sintesis Zeolit

Kristal zeolite dibuat dengan mereaksikan 3.5252 gram AL<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, 188,9 mL Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>, 1,16 mL TMAOH dan 1,075gram NaOH. Seluruh bahan-bahan tersebut dilarutkan dalam 370 mL aquademineralisasi, kemudian didiamkan selama 24 jam dan di refluks pada suhu 100 °C selama 7 hari. Selanjutnya larutan disentrifugasi dan padatan diredispersi dalam larutan 0,1M NH<sub>4</sub>OH sebanyak 3 kali. Pada masing-masing redispersi, larutan koloid tersebut disetimbangkan dengan larutan NH<sub>4</sub>OH selama 24 jam. (skema pada lampiran 1)

Zeolit yang terbentuk dikarakterisasi dengan menggunakan XRD dan SEM.

#### 3.3.2. Immobilisasi Elektroda GC dengan Zeolit

Proses immobilisasi zeolit kedalam elektroda GC dilakukan dengan cara merendam elektroda GC yang telah dibersihkan (seperti pada

prosedur 3.2.2) kedalam larutan PDDA dan PSS secara bergantian dengan urutan PDDA/PSS/PDDA. Lamanya pencelupan pada masing-masing larutan adalah 20 menit . Kemudian elektroda tersebut dicelupkan kedalam zeolite yang telah dilarutkan dalam NaCl 0,1M .Seluruh perlakuan dilakukan pada temperatur ruang.

Variasi jumlah lapisan PDDA dan PSS dibuat dengan 3 lapis, 5 lapis dan 7 lapis.

### **3.3.3. Dispersi $Fe^{3+}$ pada Elektroda GC-Zeolit**

Untuk mendispersikan  $Fe^{3+}$  kedalam elektroda GC - zeolit dilakukan dengan cara merendam elektroda GC-zeolit kedalam larutan  $FeCl_3 \cdot 6 H_2O$ . Variasi waktu perendaman elektroda GC-zeolit terhadap larutan yang mengandung  $Fe^{3+}$  dilakukan selama 20, 40, 60 dan 80 menit.

### **3.4. Pengujian Elektroda GC-Zeolit secara Elektrokimia**

Untuk mengetahui keberadaan zeolit pada permukaan elektroda GC maka dilakukan pengujian terhadap larutan arsen 6  $\mu$ M dalam 0,1M HCl secara elektrokimia dengan metode siklik voltametri

### **3.5. Optimasi Pengukuran Arsen**

#### **3.5.1. Variasi scan rate**

Permukaan elektroda GC yang sudah dimodifikasi dengan zeolit-Fe selanjutnya diaplikasikan untuk deteksi arsen (III) dengan memvariasikan scan rate 20, 40, 80, 100, 200, 250 dan 400 mV/s pada

larutan uji arsen  $6\mu\text{M}$ , dengan menggunakan kisaran potensial -500 mV sampai 2000 mV vs Ag/AgCl .

### 3.5.2. Variasi konsentrasi arsen (III)

Permukaan elektroda GC yang sudah dimodifikasi dengan zeolit-Fe selanjutnya diaplikasikan untuk deteksi arsen (III) dengan memvariasikan konsentrasi arsen (III) 0, 2, 4, 6, 8, 10 dan  $20\mu\text{M}$  pada kisaran potensial -500 mV sampai 2000 mV vs Ag/AgCl dan scan rate 40 mV/s. Pengulangan sebanyak tiga kali.

### 3.5.3. Variasi pH

Permukaan elektroda GC yang sudah dimodifikasi dengan zeolit-Fe selanjutnya diaplikasikan untuk deteksi arsen (III) dengan memvariasikan pH 6 hingga pH 9, pada larutan uji arsen  $6\mu\text{M}$ , dengan menggunakan kisaran potensial -500 mV sampai 2000 mV vs Ag/AgCl .

### 3.6. Penentuan batas deteksi

Penentuan batas deteksi dilakukan dengan mengukur larutan arsen pada konsentrasi  $0\mu\text{M}$ ,  $2\mu\text{M}$ ,  $4\mu\text{M}$ ,  $6\mu\text{M}$ ,  $8\mu\text{M}$ ,  $10\mu\text{M}$ ,  $20\mu\text{M}$ ,  $40\mu\text{M}$  dan  $60\mu\text{M}$ ., masing-masing dilakukan sebanyak 5x pengukuran dalam kondisi yang sama.

Masing-masing tinggi arus puncak voltamogram diukur lalu ditentukan besarnya standar deviasi dan dibuat plot kurva arus terhadap

konsentrasi serta ditentukan nilai batas deteksinya. Batas deteksi dihitung berdasarkan  $a + 3S_0$ .

### 3.7. Penentuan kestabilan elektroda GC-zeolit

Permukaan elektroda GC yang sudah dimodifikasi dengan zeolit-Fe diamati kestabilannya selama satu minggu dalam selang waktu pemakaian 1 hari menggunakan larutan arsen (III)  $6 \mu\text{M}$  pada kisaran potensial  $-500 \text{ mV}$  sampai  $2000 \text{ mV}$  terhadap Ag/AgCl dan scan rate  $40 \text{ mV/s}$ . Tinggi arus yang dihasilkan pada setiap pengukuran dibandingkan dengan tinggi arus yang dihasilkan pada awal pengukuran.



## BAB IV

### HASIL DAN PEMBAHASAN

#### 4.1. Sintesis Zeolit

Zeolit dibuat dengan cara kristalisasi gel pada suhu 100<sup>0</sup>C selama 7 hari. Proses kristalisasi ini dilakukan dengan menggunakan refluks.

Gel yang dihasilkan mempunyai komposisi molar yaitu :

2,46 TMAOH : 0,032 Na<sub>2</sub>O : 3,4 SiO<sub>2</sub> : 370 H<sub>2</sub>O.

Skema ditunjukkan pada lampiran 1.

Sintesis zeolit meliputi 2 tahap, yaitu:<sup>24</sup>

##### a. Tahap pembentukan gel

Sintesis zeolit ini menggunakan natrium silika sebagai sumber silika, aluminium sulfat hidrat sebagai sumber alumina dan tetrametilamoniumhidroksida (TMAOH) sebagai zat pengarah (template). TMAOH digunakan sebagai zat pengarah struktur zeolit karena mengandung metil ammonium yang dapat berikatan hidrogen dengan silika. Setelah larutan dicampur maka akan terbentuk gel. Proses pembentukan gel diawali dengan saling tumpang tindihnya (*overlapping*) *clusters* organik –anorganik dan selanjutnya diikuti dengan proses pelepasan sejumlah molekul air. *Cluster* organik –anorganik akan menjadi spesi yang tumbuh pada fase kristalisasi.

##### b. Tahap kristalisasi

Pada tahap kristalisasi terjadi pembentukan inti fase padat dan diikuti dengan pertumbuhan inti. Proses ini terjadi secara makroskopik.

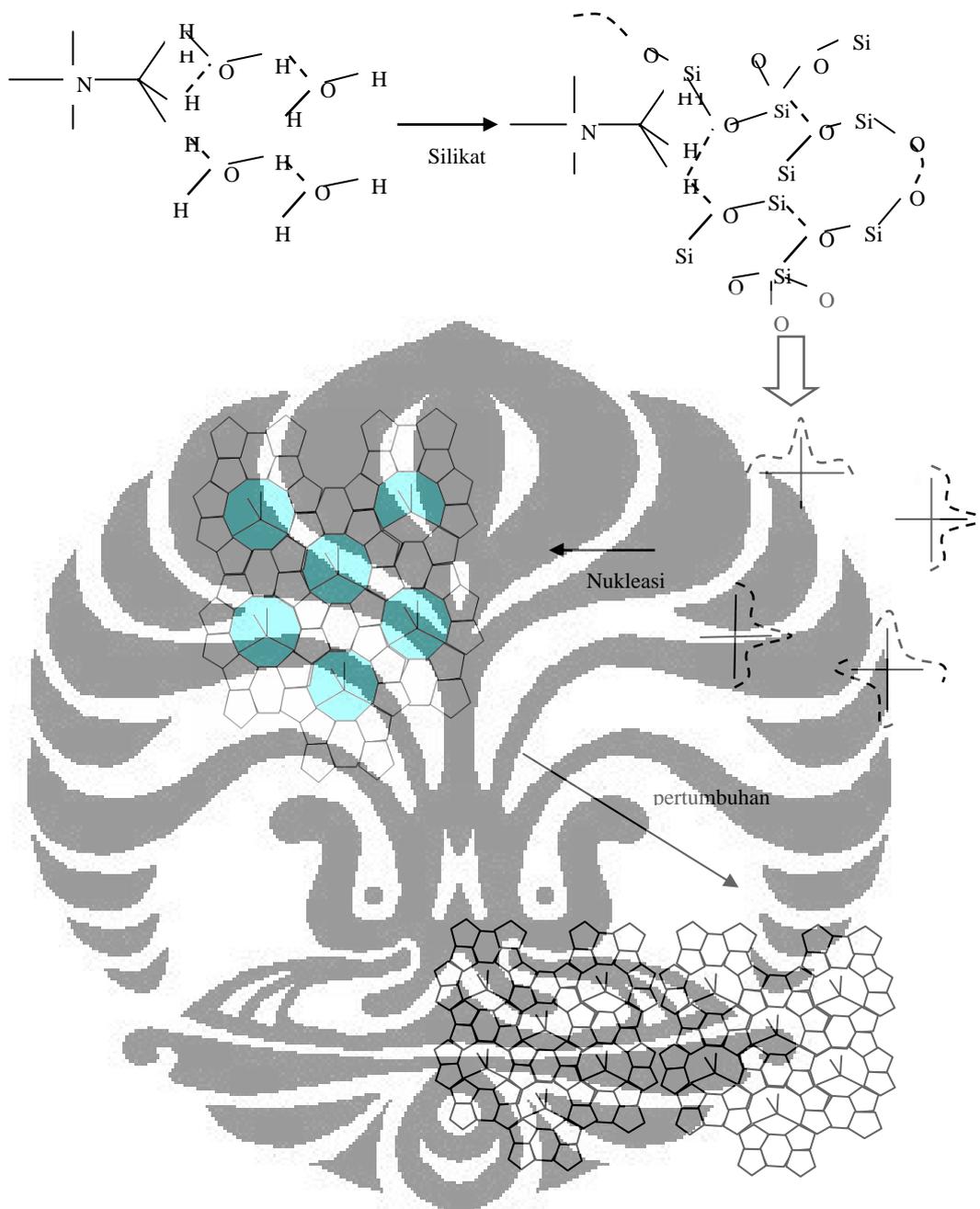
Pembentukan inti terjadi melalui 2 tahap, yaitu pembentukan inti primer dan pembentukan inti sekunder. Pembentukan inti primer merupakan pembentukan yang berasal dari larutan, sedangkan pembentukan inti sekunder adalah pembentukan inti yang berasal dari penggabungan inti-inti primer. Proses pembentukan inti melalui agregasi cluster dan pertumbuhan kristalnya terjadi melalui difusi spesi yang sama ke permukaan.

Tahap ini dipengaruhi oleh suhu, waktu dan konsentrasi ion  $\text{Na}^+$ . Suhu yang digunakan umumnya mendekati suhu titik didih air dan waktu yang diperlukan untuk kristalisasi bervariasi antara beberapa jam hingga beberapa hari. Konsentrasi natrium yang tinggi akan menghasilkan waktu kristalisasi yang lebih pendek dan *yields* yang lebih besar.

Mekanisme pembentukan gel dan kristalisasi adalah melalui pembentukan kompleks kation metilammonium dengan silika melalui ikatan hidrogen. Kompleks ini mengarahkan pembentukan struktur zeolit melalui interaksi ikatan hidrogen antara kerangka oksigen dengan metilammonium seperti ditunjukkan pada gambar 4.1.

Proses *aging* dilakukan dengan tujuan agar distribusi komponen pada larutan menjadi homogen. *Aging* juga dilakukan dengan harapan terjadi penurunan ukuran kristal, waktu induksi serta waktu kristalisasi.

Tujuan dari proses sentrifugasi dan redispersi dengan  $\text{NH}_4\text{OH}$  adalah untuk mengganti  $\text{TMA}^+$  pada zeolit dengan  $\text{NH}_4^+$  dari  $\text{NH}_4\text{OH}$ . Digunakan  $\text{NH}_4\text{OH}$  karena bagian anionnya tidak bersifat merusak rongga zeolit.



**Gambar 4.1 Mekanisme Pembentukan Kristal Zeolite**

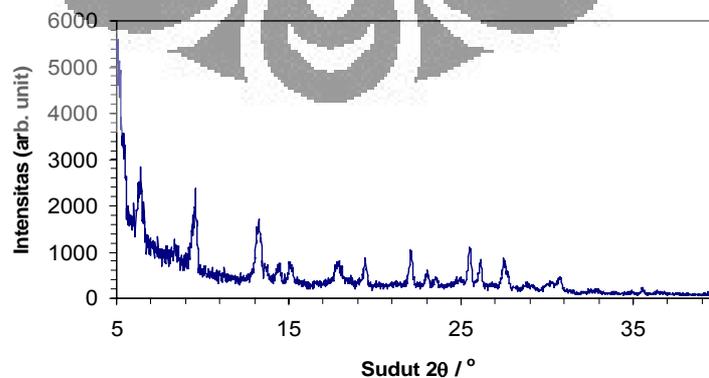
Pemanasan menyebabkan struktur zeolit menjadi terbuka, sehingga kation dapat bebas bergerak tetapi tidak sebebaskan molekul air. Kation tidak dapat bebas meninggalkan kristal zeolit kecuali jika digantikan oleh kation lain. Hal ini disebabkan netralisasi muatan anionik pada kerangka alumina silikat harus dipertahankan. Mekanisme dari pergantian ion tersebut adalah sebagai berikut:



dengan a dan b adalah muatan ionik ion  $A^{a+}$  dan  $B^{b+}$ , serta s dan z menunjukkan fasa larutan dan zeolit.

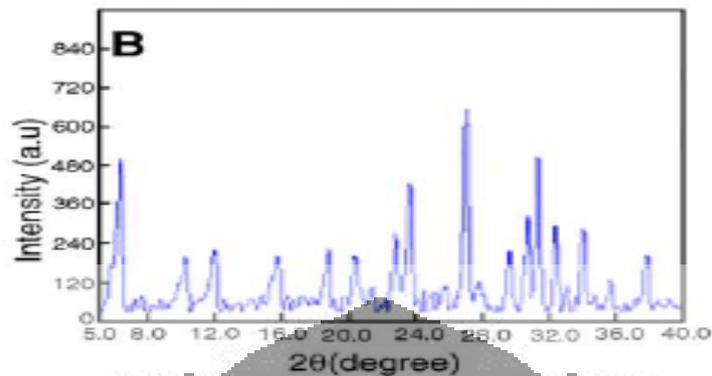
Karakterisasi dengan menggunakan XRD dilakukan untuk mengamati terbentuknya zeolit pada proses kristalisasi. Hasil XRD menunjukkan bahwa zeolit yang terbentuk adalah zeolit tipe faujasit dan mordenit. Puncak faujasit muncul pada  $2\theta = 6.36$  dan puncak mordenit muncul pada  $2\theta = 9.61$ . Puncak-puncak yang muncul selanjutnya menunjukkan puncak faujasit dan mordenit yang merupakan mineral utama pembentuk zeolit.

Hasil pengukuran XRD dapat dilihat pada gambar dibawah ini:



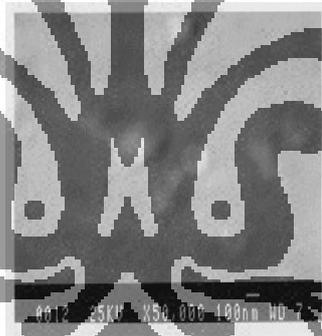
**Gambar 4.2. Spektra XRD**

Sedangkan XRD standard dapat dilihat pada gambar berikut::



**Gambar 4.3. Spektra XRD standard zeolit tipe Faujasit**

Hasil karakterisasi dengan menggunakan SEM diketahui bahwa ukuran zeolit yang dihasilkan adalah sebesar 100 nm.



**Gambar 4.4 Foto SEM Zeolit**

## 4.2. Immobilisasi Zeolit

### 4.2.1. Preparasi elektroda *glassy carbon*

Proses dasar elektrokimia sangat dipengaruhi oleh mikrostruktur, kekasaran permukaan elektroda, perintang bagian aktif dari permukaan elektroda akibat adanya adsorpsi senyawa tertentu, serta adanya gugus fungsi alamiah pada permukaan elektroda. Oleh karena itu perlu dilakukan

preparasi awal untuk memperhalus permukaan elektroda juga untuk menghilangkan senyawa atau pengotor yang teradsorpsi pada permukaan elektroda, sehingga dapat dihasilkan permukaan elektroda yang dapat meningkatkan kinetika transfer elektron.

Pembersihan elektroda GC dilakukan dengan cara mekanik.

Pembersihan secara mekanik dilakukan dengan dua tahap. Tahap pertama elektroda GC dipolish dengan *alumina slurry* hingga mengkilap. Tahap kedua, elektroda di sonikasi dalam larutan asam juga basa. Sonikasi dapat menghilangkan pengotor pada permukaan elektroda, bahkan efek getarannya dapat menghilangkan pengotor yang terjebak dalam pori-pori elektroda, sehingga nantinya diharapkan polimer dapat teradsorpsi secara fisik pada pori-pori yang terdapat pada permukaan elektroda.

Selanjutnya elektroda yang akan digunakan dicuci terlebih dahulu dengan merendam dan mersonikasi dalam larutan asam kemudian larutan basa. Komposisi larutan asam yang digunakan adalah larutan yang terdiri dari HCl : H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> : H<sub>2</sub>O dengan perbandingan volume 1 : 1 : 4. Sedangkan komposisi larutan basa yang digunakan adalah larutan yang terdiri dari NH<sub>4</sub>OH : H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> : H<sub>2</sub>O dengan perbandingan volume 1 : 1 : 4.

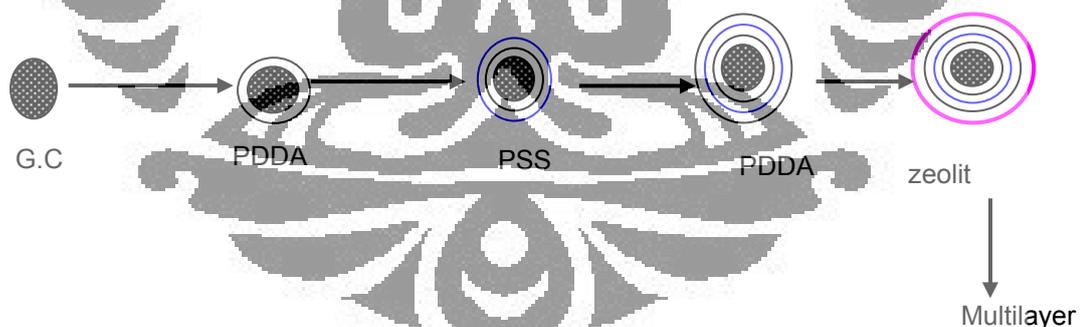
#### **4.2.2. Proses immobilisasi zeolit**

Proses immobilisasi elektroda GC dengan zeolite dilakukan dengan menggunakan teknik *layer by layer*. Teknik *layer by layer* adalah proses pelapisan elektroda secara selapis demi selapis, yang didahului dengan

pelapisan surfaktan polikation dan selanjutnya polianion secara bergantian. Pada proses ini digunakan PDDA (*poly(diallyldimethylammonium chloride)*) sebagai polikation dan PSS (*sodium 4-styrene sulfonate*) sebagai polianion.

Proses ini dilakukan dengan cara merendam elektroda dalam larutan PDDA, kemudian dicuci dengan akuades secara perlahan-lahan, selanjutnya direndam dalam larutan PSS, kemudian kembali dicuci dengan akuades secara perlahan-lahan dan akhirnya kembali direndam dalam PDDA dan dicuci dengan akuades. Lapisan ini akan membentuk urutan PDDA/PSS/PDDA yang tersusun berdasarkan interaksi elektrostatik. Selanjutnya elektroda tersebut direndam dalam zeolit. Baik PDDA, PSS maupun zeolite ketiganya dilarutkan dalam NaCl 0,1 M. Lamanya waktu perendaman pada tiap-tiap proses adalah 20 menit.

Ilustrasi dari proses ini dapat dilihat pada gambar berikut:

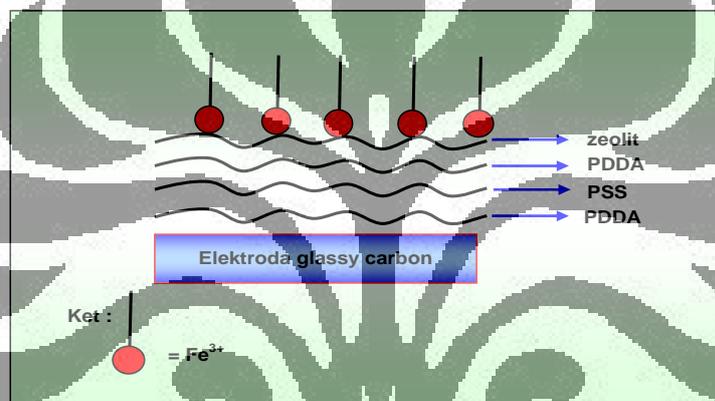


**Gambar 4.5 Ilustrasi immobilisasi nanozeolit**

Proses immobilisasi ini sangat bergantung pada interaksi elektrostatik antara zeolit dengan PDDA. Adanya gugus silanol pada permukaan zeolit yang berada dalam bentuk  $\text{Si-O}^-$  mengakibatkan gaya tarik menarik antara partikel zeolit dan PDDA menjadi lebih kuat.

### 4.2.3. Dispersi ion $\text{Fe}^{3+}$ kedalam elektroda GC-Zeolit

Dispersi ion  $\text{Fe}^{3+}$  kedalam elektroda GC dilakukan dengan cara merendam elektroda yang telah terimmobilisasi kedalam larutan  $\text{FeCl}_3$ . Adanya ion  $\text{Fe}^{3+}$  diharapkan dapat memfasilitasi terjadinya transfer elektron pada permukaan elektroda, sehingga oksidasi As(III) menjadi lebih optimal. Ilustrasi proses dispersi ion  $\text{Fe}^{3+}$  ke dalam elektroda GC yang telah dimodifikasi zeolit (GC-zeolit) dapat dilihat pada gambar berikut:



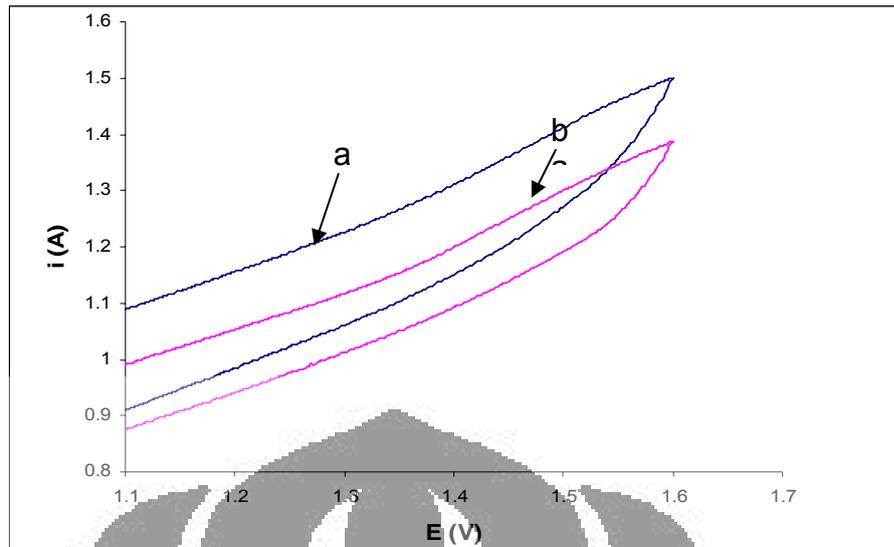
**Gambar 4.6 Ilustrasi dispersi ion  $\text{Fe}^{3+}$  kedalam elektroda GC-Zeolit**

### 4.3. Pengujian secara elektrokimia

#### 4.3.1. Pengujian GC yang tidak dimodifikasi dalam larutan uji tanpa dan dengan adanya As(III).

Pengujian dilakukan terhadap GC yang tidak dimodifikasi dalam larutan HCl 0,1 M dan dalam larutan yang mengandung arsen (III).

Pengukuran dilakukan dengan metode siklik voltametri pada kisaran potensial -500 mV sampai 2000 mV (vs Ag/AgCl) dengan scan rate 40 mV.



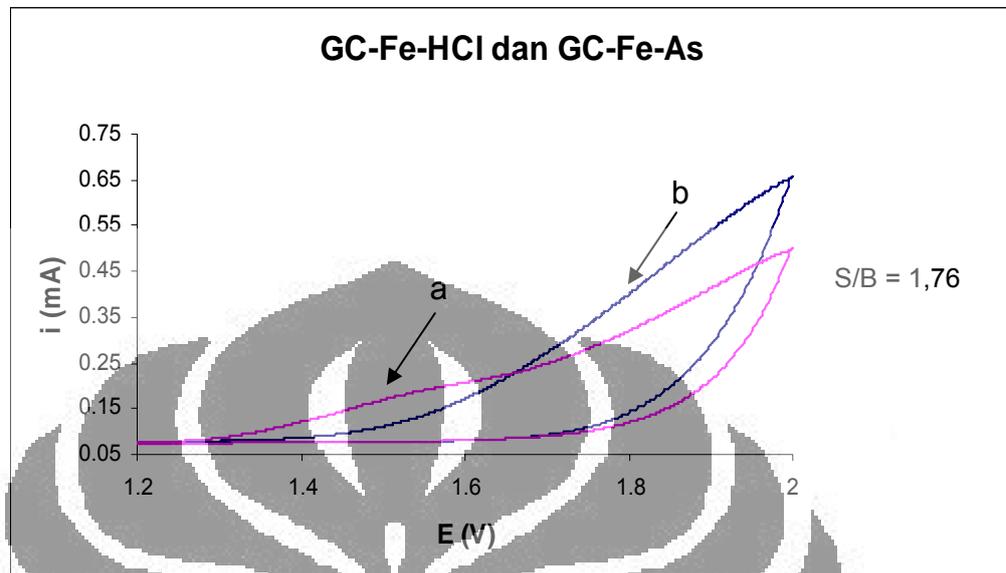
**Gambar 4.7 Siklik voltamogram GC yang tidak dimodifikasi dalam 0.1 M HCl(a) dengan adanya As(III)  $6\mu\text{M}$  (b) tanpa adanya As(III)  $6\mu\text{M}$ , yang dicycling pada scan rate 40 mV/s**

Berdasarkan voltamogram dapat diketahui bahwa kuat arus yang dihasilkan oleh larutan yang mengandung As (III) lebih tinggi daripada kuat arus larutan yang tidak mengandung As (III). Tidak teramatinya puncak oksidasi maupun reduksi menunjukkan bahwa pada GC yang tidak dimodifikasi tidak reaktif pada reaksi oksidasi dan reduksi As (III). Kenaikan kuat arus yang tampak pada voltamogram menunjukkan adanya peningkatan kuat ion akibat hadirnya ion As (III).

#### **4.3.2. Pengujian GC yang tidak dimodifikasi dalam larutan uji tanpa dan dengan adanya As(III), dengan kehadiran ion $\text{Fe}^{3+}$**

Pengujian dilakukan terhadap GC yang tidak dimodifikasi dengan kehadiran ion  $\text{Fe}^{3+}$  0,1M dalam larutan HCl 0,1 M yang tidak mengandung As(III) dan yang mengandung As (III). Pengukuran dilakukan dengan

metode siklik voltametri pada kisaran potensial -500 mV sampai 2000 mV (vs Ag/AgCl) dengan scan rate 40 mV.



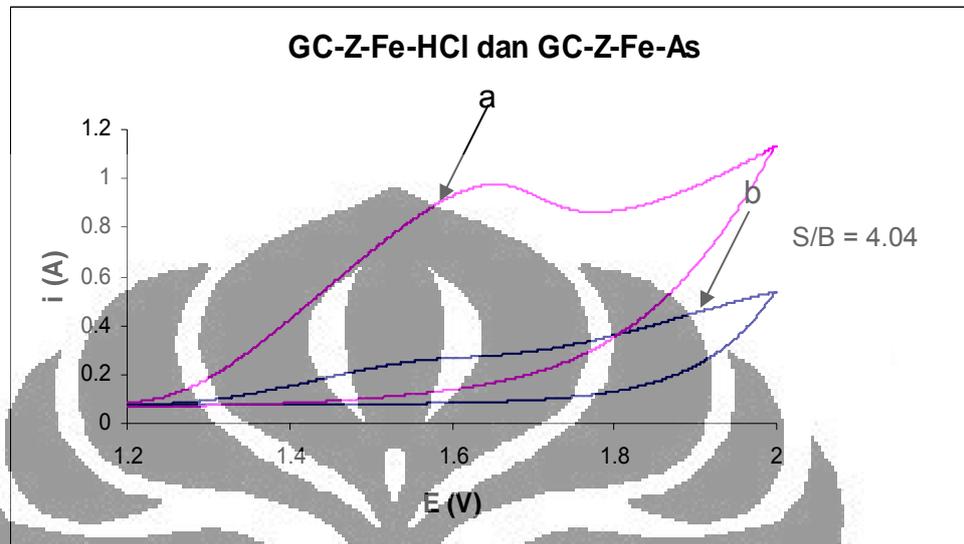
**Gambar 4.8** Siklik voltamogram GC yang tidak dimodifikasi, dengan hadirnya ion  $\text{Fe}^{3+}$  dalam 0.1 M HCl(a) adanya As(III)  $6\mu\text{M}$  (b) tanpa adanya As(III)  $6\mu\text{M}$ , yang dicycling pada scan rate 40 mV/s

Voltamogram menunjukkan adanya puncak arus anodik disekitar 1,6V pada GC yang tidak dimodifikasi dengan kehadiran ion  $\text{Fe}^{3+}$  0,1M dalam larutan HCl 0,1 M yang mengandung As (III). Hal ini menunjukkan bahwa dengan hadirnya ion  $\text{Fe}^{3+}$  dapat memfasilitasi terjadinya reaksi oksidasi dari  $\text{As}^{3+}$  menjadi  $\text{As}^{5+}$ .

#### 4.3.3. Pengujian GC yang telah dimodifikasi dengan zeolit dan $\text{Fe}^{3+}$ dalam larutan uji tanpa dan dengan adanya As(III).

Pengujian juga dilakukan terhadap GC yang telah diimobilisasi dengan zeolit dan  $\text{Fe}^{3+}$ . Pengujian dilakukan dalam larutan HCl 0,1 M yang

tidak mengandung As(III) dan yang mengandung As (III). Pengukuran dilakukan dengan metode siklik voltametri pada kisaran potensial -500 mV sampai 2000 mV (vs Ag/AgCl) dengan scan rate 40 mV.



**Gambar 4.9** Siklik voltamogram GC yang telah dimodifikasi dengan zeolit dan  $\text{Fe}^{3+}$  dalam 0.1 M HCl (a) adanya As(III)  $6\mu\text{M}$  (b) tanpa adanya As(III)  $6\mu\text{M}$ , yang dicycling pada scan rate 40 mV/s

Voltamogram menunjukkan perbedaan respon arus yang sangat signifikan. Peningkatan kuat arus dibandingkan dengan oksidasi As(III) pada permukaan GC melalui  $\text{Fe}^{3+}$  yang tidak diimobilisasi menunjukkan bahwa transfer elektron pada permukaan elektroda jauh lebih baik jika  $\text{Fe}^{3+}$  diimobilisasi pada permukaan elektroda GC.

Zeolite yang bermuatan negatif dapat menempel cukup kuat di permukaan elektroda GC melalui interaksi elektrostatik pada polikation, sedangkan polikation melakukan interaksi dengan polianion. Semakin banyak jumlah partikel zeolite yang terikat pada permukaan elektroda maka akan semakin banyak pula jumlah  $\text{Fe}^{3+}$  yang terikat. Hal ini akan

menyebabkan proses oksidasi As(III) menjadi lebih optimal. Baik PDDA maupun PSS keduanya tidak reaktif terhadap arsen, sehingga keduanya tidak dapat mengganggu intensitas sinyal yang dihasilkan pada proses reaksi redoks.

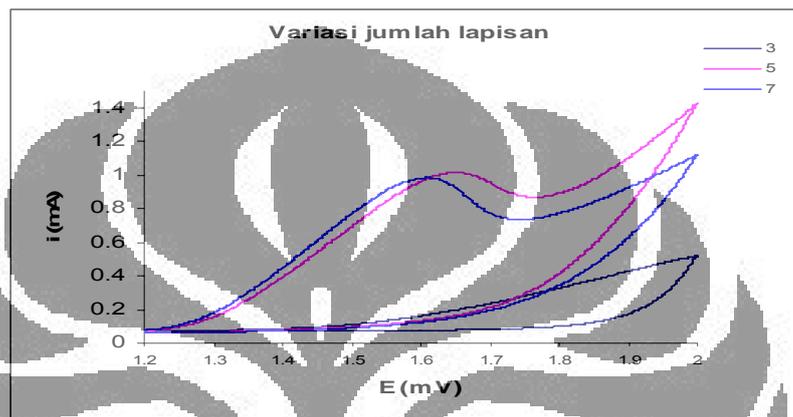
Pada Gambar 4.6 dan Gambar 4.7 memperlihatkan perbandingan sinyal yang terbentuk antara GC dengan hadirnya Fe dan GC yang telah dimodifikasi oleh zeolit dan Fe, dengan dan tanpa adanya As (III).

Berdasarkan perhitungan diketahui bahwa perbandingan sinyal arus yang diberikan saat adanya As (III) terhadap sinyal arus yang diberikan tanpa As (III) ( $S/B$ ) pada GC-Fe lebih kecil dibandingkan  $S/B$  pada GC yang telah dimodifikasi oleh zeolit dan Fe. Nilai  $S/B$  pada GC dengan hadirnya Fe adalah 1.76, sedangkan  $S/B$  pada GC yang telah dimodifikasi oleh zeolit dan Fe adalah 4.04.

Hal ini dikarenakan arus *background* ( $B$ ) dari GC-Fe lebih besar dibandingkan arus *background* dari GC yang telah dimodifikasi oleh zeolit dan Fe. Sehingga dengan sinyal arus ( $S$ ) yang sama akan memberikan nilai  $S/B$  yang lebih besar pada GC yang telah dimodifikasi oleh zeolit dan Fe daripada GC yang hanya dimodifikasi dengan Fe. Ini menunjukkan bahwa kemampuan pemisahan sinyal dari *background* pada GC yang telah dimodifikasi oleh zeolit dan Fe lebih baik dibandingkan dengan GC yang hanya dimodifikasi dengan Fe.

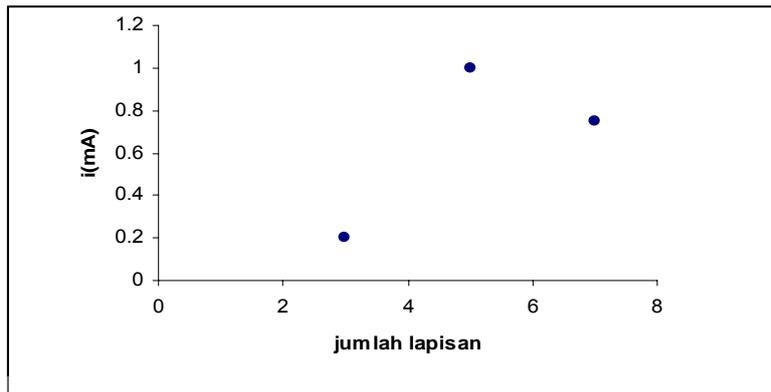
#### 4.3.3.1. Variasi jumlah lapisan PDDA dan PSS

Untuk mengoptimalkan jumlah zeolit yang diimobilisasi, maka di variasikan jumlah lapisan PDDA dan PSS. Jumlah lapisan di variasikan sebanyak 3, 5 dan 7. Pengukuran dilakukan pada konsentrasi larutan As(III) sebesar  $6\mu\text{M}$ .



**Gambar 4.10** Sikiik voltamogram elektroda GC yang telah dimodifikasi dengan zeolit dan  $\text{Fe}^{3+}$  dengan variasi jumlah lapisan PDDA dan PSS dalam larutan  $6\mu\text{M}$  As(III) yang dicycling pada scan rate 40 mV/s

Gambar 4.8 menunjukkan bahwa arus tertinggi diperoleh pada jumlah lapisan sebanyak 5. Sedangkan pada 7 lapisan nilai arus turun. Hal ini dapat terjadi karena jumlah lapisan polimer yang terbentuk menjadi terlalu tebal, sehingga mengakibatkan terhalangnya transfer elektron di permukaan elektroda. Oleh karena itu jumlah lapisan yang digunakan adalah 5 lapisan



**Gambar 4.11 Plot respon arus As(III)  $6\mu\text{M}$  terhadap variasi jumlah lapisan PDDA dan PSS**

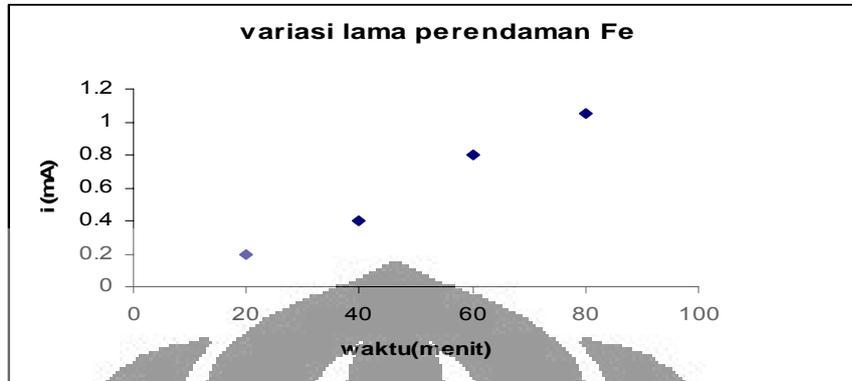
#### 4.3.3.2. Variasi waktu perendaman $\text{Fe}^{3+}$

Variasi waktu perendaman dilakukan pada larutan  $6\mu\text{M}$  As(III) dengan variasi waktu 20, 40, 60 dan 80 menit. Berdasarkan hasil plot arus terlihat bahwa puncak arus tertinggi dicapai pada perendaman  $\text{Fe}^{3+}$  selama 80 menit dan puncak arus terendah dicapai pada perendaman  $\text{Fe}^{3+}$  selama 20 menit.

Hal ini dapat terjadi karena dengan bertambahnya waktu perendaman maka akan bertambah lama pula waktu kontak  $\text{Fe}^{3+}$  dengan zeolit, sehingga interaksi diantara keduanya menjadi kuat dan pada akhirnya akan dapat meningkatkan jumlah partikel  $\text{Fe}^{3+}$  yang teradsorpsi ke permukaan elektroda. Dengan bertambahnya  $\text{Fe}^{3+}$  yang teradsorpsi maka akan bertambah banyak pula jumlah  $\text{As}^{3+}$  yang teradsorpsi dan akibatnya intensitas arus yang dihasilkan menjadi semakin besar.

Namun demikian, pada perendaman  $\text{Fe}^{3+}$  selama 80 menit kurva yang terbentuk mulai melandai. Hal ini menunjukkan bahwa kenaikan arus

yang dihasilkan tidak signifikan lagi. Sehingga digunakan waktu perendaman selama 60 menit sebagai waktu optimum.

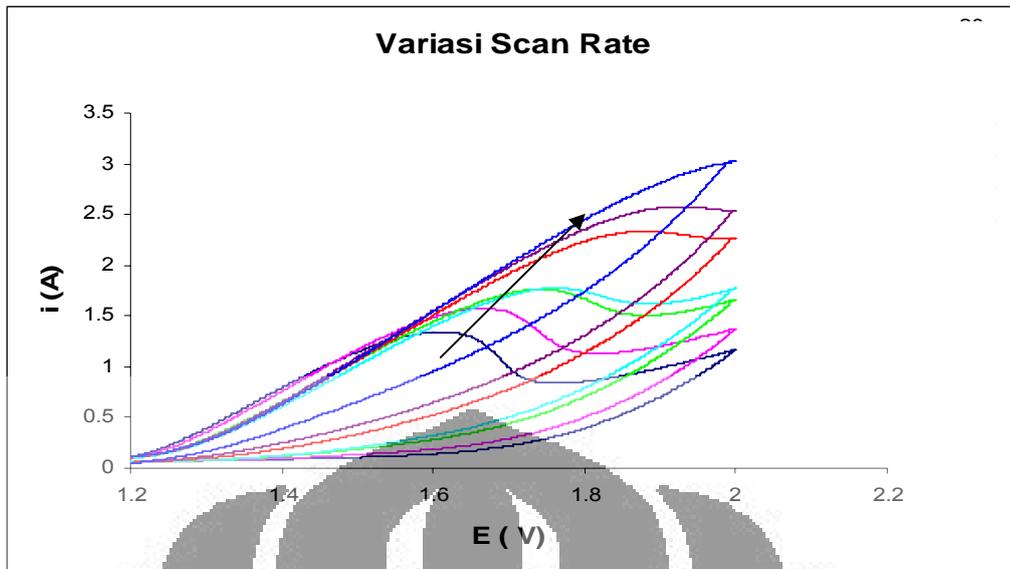


**Gambar 4.12** Plot respon arus As(III)  $6\mu\text{M}$  terhadap variasi lama perendaman  $\text{Fe}^{3+}$ .

#### 4.4. Optimasi Pengukuran As (III)

##### 4.4.1. Variasi scan rate

Variasi scan rate dilakukan pada larutan As(III)  $6\mu\text{M}$  dengan variasi scan rate 20, 40, 80, 100, 200, 250 dan 400 mV/s. Berdasarkan hasil voltamogram terlihat dengan jelas bahwa puncak arus tertinggi dicapai pada scan rate 400 mV/s dan puncak arus terendah dicapai pada scan rate 20 mV/s. Hal ini dapat dilihat pada gambar berikut:

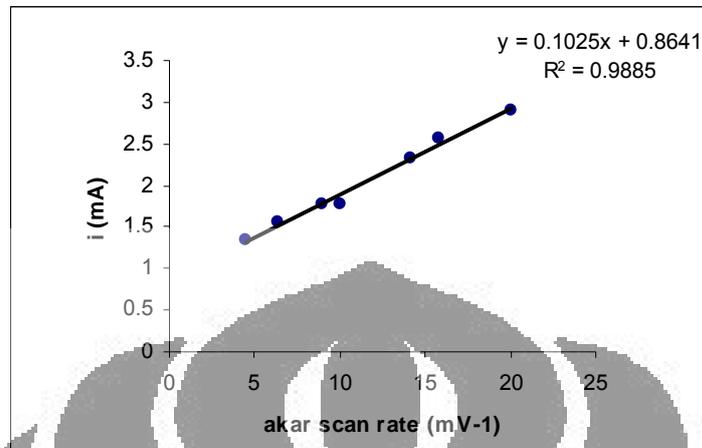


**Gambar 4.13 Siklik voltamogram elektroda GC yang dimodifikasi zeolit dan ion  $\text{Fe}^{3+}$  dengan variasi scan rate dalam larutan As(III)  $6 \mu\text{M}$ , arah panah menunjukkan urutan scan rate 20, 40, 80, 100, 200, 250 dan 400 mV/s**

Voltamogram menunjukkan bahwa semakin besar scan rate maka semakin tinggi pula arus yang dihasilkan. Hal ini disebabkan karena scan rate dapat mempengaruhi ketebalan lapisan difusi. Scan rate yang besar akan mengakibatkan tipisnya lapisan difusi, sehingga dapat mempercepat proses terjadinya transfer elektron dan akibatnya arus yang dihasilkan menjadi besar. Sebaliknya, scan rate yang kecil akan mengakibatkan tebalnya lapisan difusi, sehingga dapat menghambat proses terjadinya transfer elektron dan akibatnya arus yang dihasilkan menjadi kecil.

Hubungan akar pangkat dua scan rate ( $v^{1/2}$ ) dengan tinggi arus yang dihasilkan mempunyai respon linier. Hal ini sesuai dengan persamaan Randles-Sevcik yaitu harga tinggi arus berbanding lurus dengan akar pangkat dua scan rate ( $v^{1/2}$ ), Besarnya kelinieran yang diperoleh adalah 0,9885 dengan persamaan  $y = 0,1025x + 0.8641$ . Hal ini

menunjukkan bahwa proses yang terjadi di permukaan elektroda dikontrol oleh difusi.



**Gambar 4.14** Plot respon arus terhadap akar pangkat dua scan rate

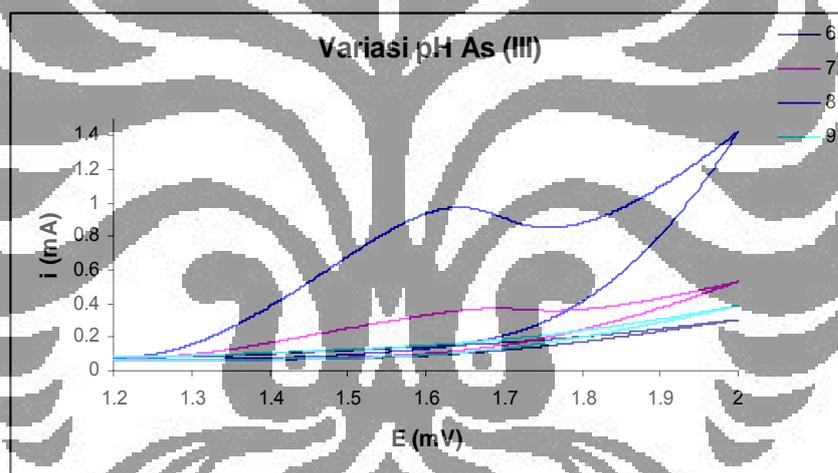
Semakin besar scan rate maka nilai potensial bergeser ke arah yang lebih positif, berarti menunjukkan bahwa untuk terjadinya reaksi oksidasi arsen diperlukan nilai potensial yang besar. Proses ini disebabkan karena kinetika transfer elektron yang terjadi agak lambat, sehingga kesetimbangan tidak tercapai dengan cepat dibandingkan scan rate.

Scan rate yang besar dapat meminimalisasi terjadinya reaksi lain di dalam matriks yang dapat mengganggu sinyal yang dihasilkan. Tetapi, scan rate yang terlalu cepat dapat mengakibatkan proses oksidasi menjadi tidak sempurna. Oleh karena itu, scan rate yang digunakan adalah scan rate yang tidak memerlukan potensial terlalu positif untuk terjadinya reaksi oksidasi namun cukup untuk meminimalisasi gangguan dalam matriks, yaitu 40 mV/s.

#### 4.4.2. Variasi pH

Penentuan pH optimum dilakukan untuk mengetahui kondisi terbaik dalam melakukan pengukuran larutan As(III) dengan menggunakan elektroda GC yang telah dimodifikasi dengan zeolit dan ion  $\text{Fe}^{3+}$ .

Variasi pH dilakukan pada larutan As(III)  $6\mu\text{M}$  pada pH 6, 7, 8 dan 9. Pengukuran pada pH yang lebih kecil dari 6 tidak dilakukan, karena dapat merusak zeolit. Pengukuran pada pH yang lebih besar dari 9 juga tidak dilakukan karena dapat menyebabkan terbentuknya hidroksida pada ion  $\text{Fe}^{3+}$ . Hasil voltamogram dapat dilihat pada gambar berikut:

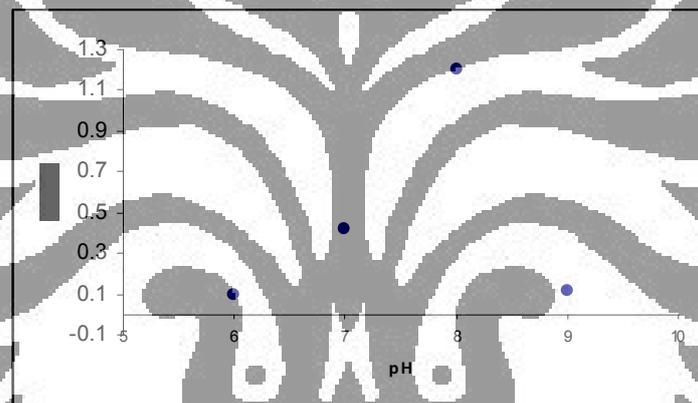


**Gambar 4.15** Siklik voltamogram elektroda GC yang telah dimodifikasi dengan zeolit dan ion  $\text{Fe}^{3+}$ , dengan variasi pH dalam larutan  $6\mu\text{M}$  As(III) pada scan rate 40 mV/s

Voltamogram menunjukkan bahwa respon arus yang dihasilkan semakin menurun seiring dengan bertambahnya pH. Kenaikan arus terjadi mulai pH 7 dan naik hingga pH 8 serta akhirnya turun pada pH 9. Hal ini dikarenakan pada pH yang semakin basa maka gugus  $\text{OH}^-$  terdeprotonasi

menjadi  $O^-$ , sehingga mendorong larutan As(III) menjadi cenderung bermuatan negatif.

Di sisi lain, lapisan polimer yang terdapat pada permukaan elektroda GC yang telah dimodifikasi dengan zeolit dan ion  $Fe^{3+}$  juga cenderung bermuatan negatif, sehingga menyebabkan terjadinya gaya tolak menolak antara larutan As(III) dan polimer. Keadaan ini mengakibatkan terhambatnya transfer elektron pada sisi aktif elektroda, dan akhirnya arus yang dihasilkan menjadi turun. Diperoleh pH optimum untuk melakukan pengukuran adalah pada pH 8.

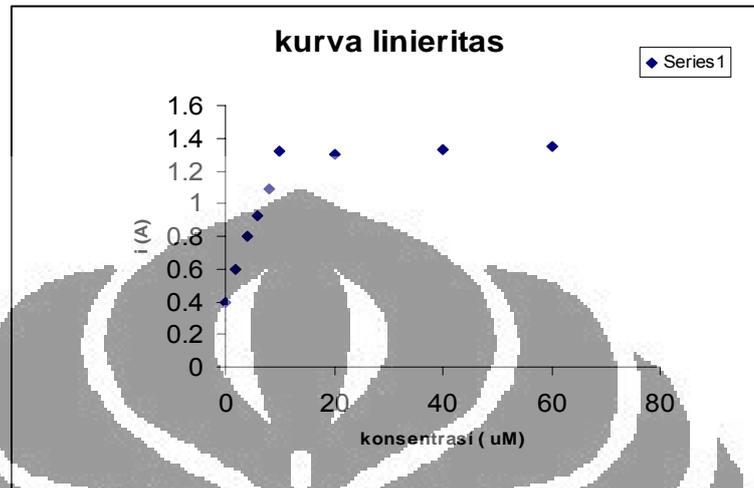


**Gambar 4.16** Plot respon arus terhadap pH larutan As(III)  $6\mu M$

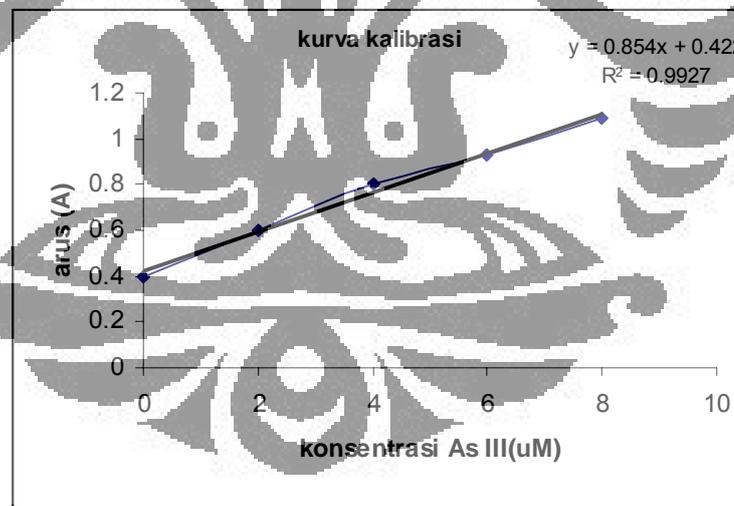
#### 4.4.3. Variasi konsentrasi

Variasi konsentrasi dilakukan pada larutan As: 0, 2, 4, 6, 8, 10, 20, 40 dan  $60\mu M$  dengan scan rate 40 mV/s. Voltamogram menunjukkan bahwa arus meningkat seiring dengan bertambahnya konsentrasi arsen (III). Hal ini dikarenakan dengan bertambahnya konsentrasi As(III) maka akan semakin banyak  $As^{3+}$  yang akan bereaksi dengan  $Fe^{3+}$  pada

permukaan elektroda, sehingga jumlah  $\text{As}^{3+}$  yang di oksidasi menjadi  $\text{As}^{5+}$  pada permukaan elektroda akan semakin banyak.



**Gambar 4.17** Plot respon arus terhadap konsentrasi As (III) dalam larutan 0,1M HCl pada scan rate 40 mV/s



**Gambar 4.18** Kurva kalibrasi As (III)

Pada permukaan elektroda terlihat kelinieran respon arus terhadap konsentrasi As (III) berada pada rentang konsentrasi 0 – 10  $\mu\text{M}$  . Di atas konsentrasi tersebut sudah tidak lagi terjadi peningkatan arus yang

signifikan. Hal ini dikarenakan seluruh  $\text{Fe}^{3+}$  yang ada pada permukaan elektroda telah membentuk kompleks dengan  $\text{As}^{3+}$ . Persamaan linier yang diperoleh adalah  $y = 0,854x + 0,422$ . Kolinieran yang diperoleh sebesar 0,9927.

#### **4.5. Pengujian kualitas GC-Zeolit-Fe sebagai sensor As (III)**

##### **4.5.1. Penentuan limit deteksi**

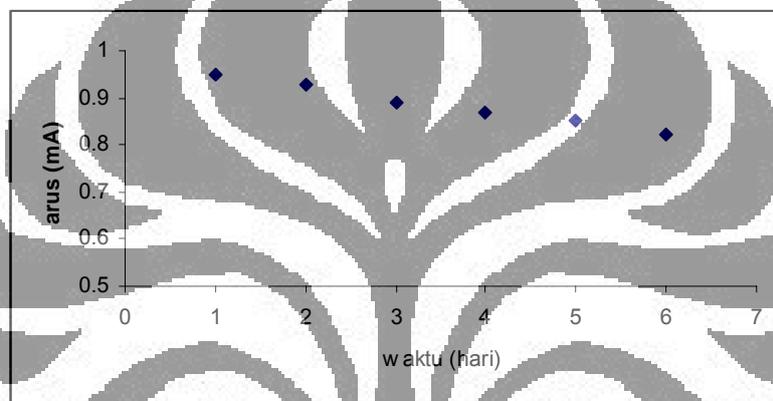
Batas deteksi ditetapkan untuk mengetahui seberapa besar konsentrasi terkecil ion As (III) yang dapat dideteksi oleh elektroda GC yang telah dimodifikasi zeolit dan telah disisipi  $\text{Fe}^{3+}$ . Penentuan batas deteksi ini dilakukan terhadap beberapa variasi konsentrasi yaitu 0, 2, 4, 6, 8, 10, 20, 40, 60  $\mu\text{M}$  masing-masing dilakukan sebanyak 5x ulangan.

Pengukuran dilakukan pada kondisi optimum, yaitu pada rentang potensial -500 – 2000 mV, scan rate 40 mV/s dalam larutan 6  $\mu\text{M}$ . Limit deteksi yang diperoleh adalah sebesar 5,29 ppb. Perhitungan limit deteksi dapat dilihat pada lampiran 4.

##### **4.5.2. Pengujian kestabilan**

Pengujian kestabilan elektroda GC yang telah dimodifikasi zeolit dan telah disisipi ion  $\text{Fe}^{3+}$  dilakukan dengan mengamati respon arus yang dihasilkan terhadap pengukuran larutan As (III) setiap harinya selama satu minggu. Pengukuran dilakukan pada rentang potensial. -500 – 2000 mV, scan rate 40 mV/s.

Penurunan arus yang terjadi menunjukkan bahwa kemampuan elektroda GC yang telah dimodifikasi dengan zeolit dan telah disisipi ion  $\text{Fe}^{3+}$  untuk mengoksidasi  $\text{As}^{3+}$  semakin menurun setiap harinya. Hal ini mungkin terjadi akibat terlepasnya lapisan zeolit-Fe yang terdapat pada permukaan elektroda. (Data pada lampiran 5).



**Gambar 4.19** Plot respon arus larutan  $\text{As(III)} 6 \mu\text{M}$  terhadap waktu pengukuran kestabilan.

## BAB V

### Kesimpulan

Modifikasi elektroda *glassy carbon* (GC) dengan zeolit yang disisipi  $\text{Fe}^{3+}$  dilakukan untuk aplikasi sensor arsen (III). Zeolit dapat disintesis dengan menggunakan natrium silika sebagai sumber silika, aluminium sulfat hidrat sebagai sumber alumina dan tetrametilammoniumhidroksida (TMAOH) sebagai zat pengarah (template). Dengan komposisi molar  $2,46 \text{ TMAOH} : 0,032 \text{ Na}_2\text{O} : 3,4 \text{ SiO}_2 : 370 \text{ H}_2\text{O}$ .

Data XRD menunjukkan bahwa zeolit tipe faujasit (FAU) dan mordenit (MOR) dapat dibentuk. SEM image menunjukkan bahwa zeolit yang disintesis memiliki ukuran  $\sim 100 \text{ nm}$ .

Zeolit yang dibentuk dapat dilekatkan pada permukaan elektroda GC melalui interaksi elektrostatik dengan polielektrolit. Polielektrolit yang digunakan adalah PDDA (*poly(diallyldimethylammonium chloride)*) sebagai polikation dan PSS (*poli (sodium 4-styrene sulfonate)*) sebagai polianion. Polielektrolit tersebut dilekatkan pada permukaan elektroda GC melalui teknik *layer by layer*. Jumlah lapisan polielektrolit optimum yang dibutuhkan adalah 5 lapis (PDDA/PSS/PDDA/PSS/PDDA).

Agar dapat digunakan sebagai sensor arsen, GC yang telah dilekatkan zeolit selanjutnya dimodifikasi dengan Fe. Perendaman dalam larutan  $\text{FeCl}_3$  selama 60 menit ditemukan sebagai kondisi optimum pendispersian Fe ke dalam struktur zeolit di permukaan elektroda GC.

Material baru yang terbentuk kemudian digunakan sebagai pendeteksi As(III). Puncak oksidasi pada 1,7V (vs Ag/AgCl) membuktikan terjadinya oksidasi ion As(III) pada permukaan elektroda GC.

Keadaan optimum diperoleh pada jumlah lapisan elektrolit sebanyak 5 lapisan yaitu PDDA/PSS/PDDA/PSS/PDDA, lama perendaman dalam larutan  $\text{FeCl}_3$  selama 60 menit, scan rate 40 mV/s dan pH 8. Aplikasi sebagai deteksi As(III) menunjukkan limit deteksi sebesar 5,29 ppb pada daerah konsentrasi 0 – 10  $\mu\text{M}$  dan kestabilan yang cukup baik ditemukan dengan penurunan respon arus rata-rata sebesar 6.8% setelah 7 hari.



## DAFTAR PUSTAKA

1. Lin, T.F and J.K. Wu; "Adsorption of Arsenite and Arsenate within Activated Alumina Grains: Equilibrium and Kinetics," *Wat. Res.*, **35**, 2049-2057 (2001)
2. Thirunavukkarasu, O.S., T. Viraraghavan, K.S. Subramanian and S. Tanjore; "Organic Arsenic Removal from Drinking Water," *Urban Water*, **4**, 415-421 (2002)
3. B.K.Mandal, K.T.Suzuki, Arsenic round the world: a Review, *Talanta.*, **58** (2002) 201-235.
4. C.K.Jain, I.Ali, Arsenic: Occurrence, toxicity and speciation techniques, *Water Res.*, **34** (2000) 4304-4312
5. Kenyon, E.M. and M.F.Hughes ; " A Concise Review of Toxicity and Carcinogenicity of Dimethylarsenic Acid (DMA)," *Toxicology.*, **160**, 227-236 (2001)
6. P.L. Smedley, D.G.Kinniburgh, Sources and Behaviour of Arsenic in Natural Water, Chapter 1 in United Nations Synthesis Report on Arsenic in Drinking Water, 2005
7. Ehsan, Majid., et.al, Electrochemical Determination of Arsenite Using a Gold Nanoparticle Modified Glassy Carbon Electrode and Flow Analysis. *Anal. Chem.* 2006, **78**, 762-769.

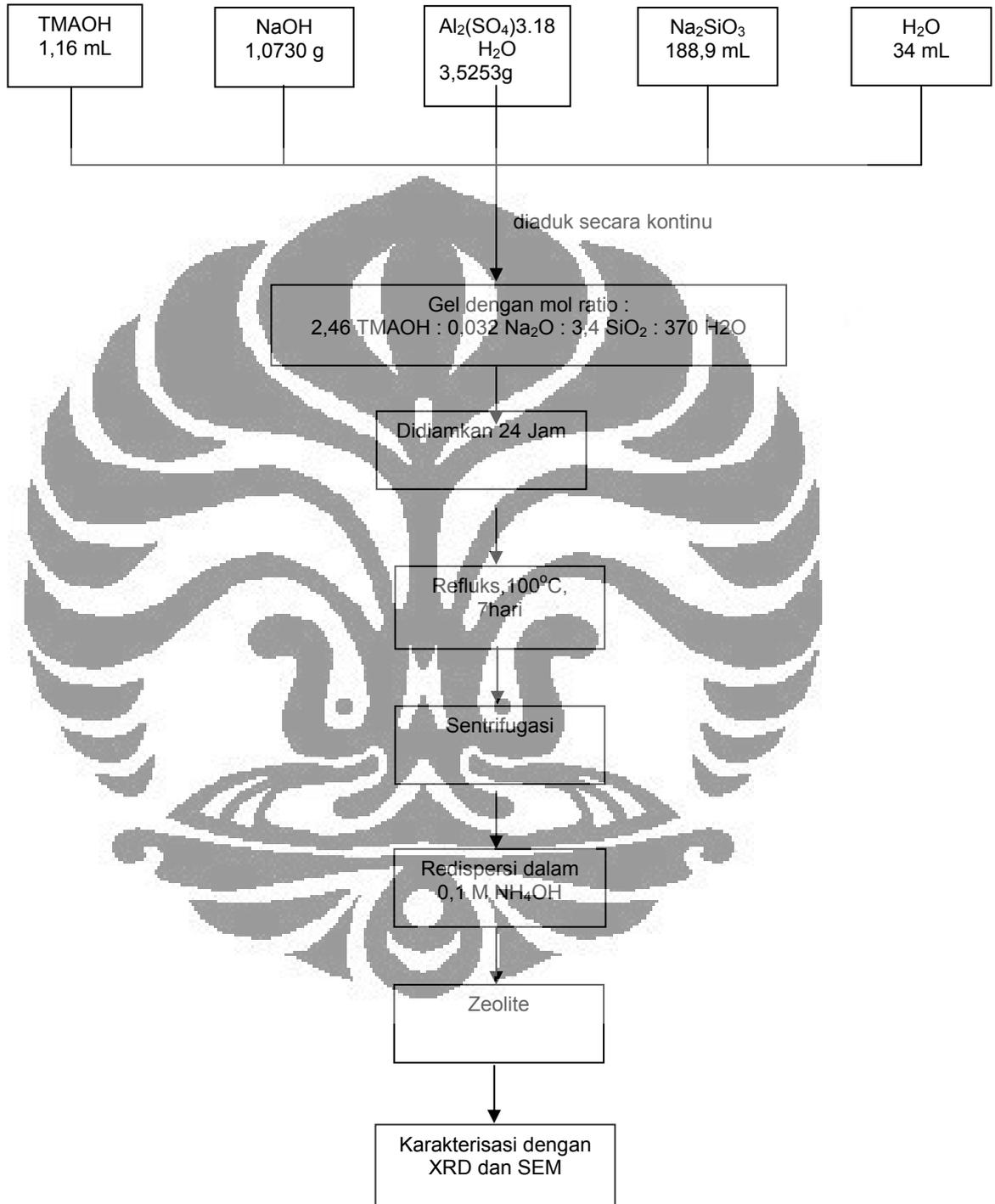
8. Xuan, Dai., et.al. Anodic Stripping Voltametry of Arsenic (III) Using Gold Nanoparticle-Modified Electrode. *Anal. Chem.* 2004, 76, 5924-5929.
9. Onyango, M.S., et al Adsorption Kinetics of Arsenic Removal from Groundwater by Iron-Modified Zeolite, *A.J. Chem. Eng. Japan*, 36 (2003) 1516-1522.
10. DeMarco., et al. Arsenic Removal Using a Polymeric/Inorganic Hybrid Sorbent, *Wat. Res.*, 37,(2003) 164-176
11. Zhang, Y., et al. Fabrication of Ultrathin Nanozeolite Film Modified Electrodes and Their Electrochemical Behavior, *Microporous Mesoporous Mat.*, 65 (2003) 277-285
12. Walcarius, A., Factors Affecting The Analytical Application of Zeolite Modified Electrodes: Indirect Detection of Nonelectroactive Cation *Anal. Chim. Acta*, 388 (1999) 79-71.
13. Trimboli, J., et al. Oxidation Chemistry and Electrical Activity of Pt on Titania: Development of a Novel Zeolite-Filter by Hydrocarbon Sensor, *Sensors Actuat. B* 102 (2004) 132-141.
14. Wang, X.D., et al. Fabrication of Hollow Zeolite Spheres, *Chem Commun*, (2000), 2161-2162.
15. Wang, Joseph. 2001. *Analytical Electrochemistry*, 2<sup>nd</sup> edition. USA: A John Wiley and Sons , Inc.Chaplin,
16. D.T. Fagan, Ing- Feng Hu, and Theodore Kuwana, "Vacuum Heat Treatment for Activation of Glassy Carbon Electrodes", *Anal. Chem.* 1985, **57**, 2759

17. Tribidasari A., Ivandini., et.al. Electrochemical Detection of Arsenic (III) Using Iridium-Implanted Boron-Doped Diamond Electrodes. *Anal. Chem.* 2006, 78, 6291-6298.
18. Sabine, Szunerits., et.al. Direct Amination of Hydrogen-Terminated Boron-Doped Diamond Surfaces. *Electrochemistry Communications.* 2006, 8, 1185-1190.
19. Aplesiasfika, Haqiki. 2007. *Pengembangan Reaktor Fotokatalisis dengan Teknik Immobilisasi TiO<sub>2</sub>@Au Nanopartikel dalam Sistem Centrifugal Cylindrical Glass Cell (CCGC).* Karya Utama Sarjana Kimia. Departemen Kimia. FMIPA UI.
20. Arfiah, Yusri. 2006. *Studi Interaksi Nanopartikel Emas Termodifikasi Pada Self-Assembled Monolayer Elektroda Emas dengan Voltametri Siklik.* Karya Utama Sarjana Kimia. Departemen Kimia. FMIPA-UI.
21. Daisuke, Yamada., et al. Anodic Stripping Voltammetry of Inorganic Species of As<sup>3+</sup> and As<sup>5+</sup> at Gold-Modified Boron-Doped Diamond Electrodes. *Journal of Electroanalytical Chemistry.* 2008, 615, 145-153.
22. Aurelia, Inezia. 2005. *Studi Modifikasi Glassy Carbon dengan Teknik Elektrodeposisi Iridium Oksida untuk Aplikasi sebagai Elektroda Sensor Arsen (III).* Karya Utama Sarjana Kimia. Departemen Kimia. FMIPA
23. R.M. Barrer, Zeolites and Clay Minerals as Sorbents and Molecular Sieves, Academic Press, London, 1978

24. Cao,G,2004,"Nanostructures & Nanomaterials", Imperial College Press
25. G.V. Tsitsishvili, et.al. Natural Zeolit.Ellis Horwood Limited.1992
26. Stephen C. Carniglia, 1992. "Handbook of Industrial Refractories Technology Principles, Types, Properties and Applications.
27. Mitra G.B. and Bhattacharjee S. 1969,"X-Ray Diffraction Studies on the Transformation of Kaolinite into Metakaolin : I.Variability of Interlayer Spacings", The American Mineralogist, Vol. 54.
28. Schoeman, B.J., Stertte, J.;Ottersstedt, J, *Zeolites*, 1994, 14,110
29. Structure of Graphite.  
[www.scifun.ed.ac.uk/.../graphite-layer.jpg](http://www.scifun.ed.ac.uk/.../graphite-layer.jpg). 14 Mei 2008.  
pk. 19.40.
30. Structure of Diamond.  
<http://newton.ex.ac.uk/.../sque/diamond/structure/>.  
14 Mei 2008. pk. 20.00.
31. Buckyball.  
<http://www.nanotech-now.com/nanotube-buckyball-sites.htm>. 14 Mei 2008. pk. 20.15.
32. Structure of Amorphous Carbon.  
[http:// vislab.uq.edu.au/research/carbon/images/nigel.gif](http://vislab.uq.edu.au/research/carbon/images/nigel.gif).  
14 Mei 2008. pk. 20.30.

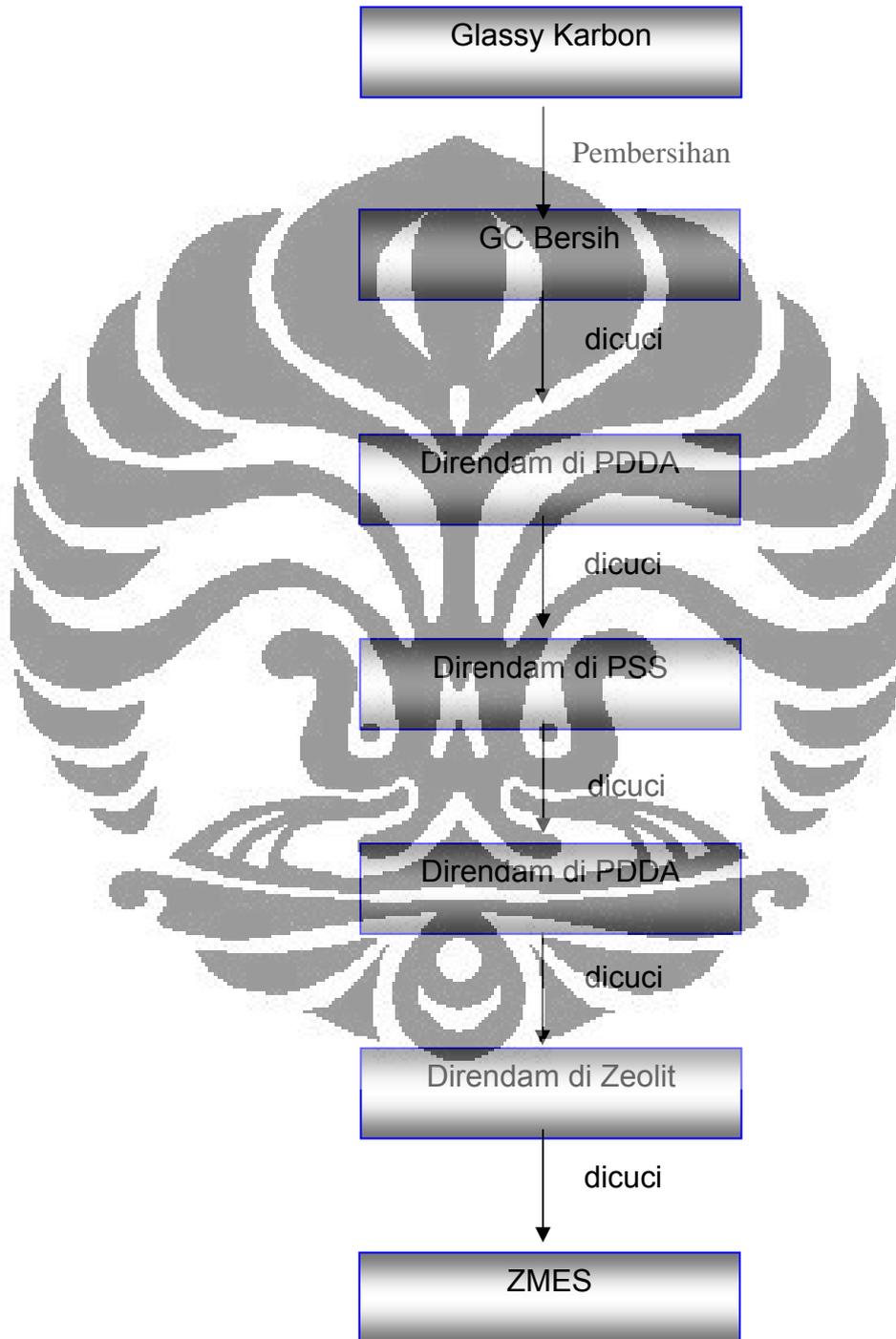
## Lampiran 1

### SKEMA SINTESIS ZEOLIT



## Lampiran 2

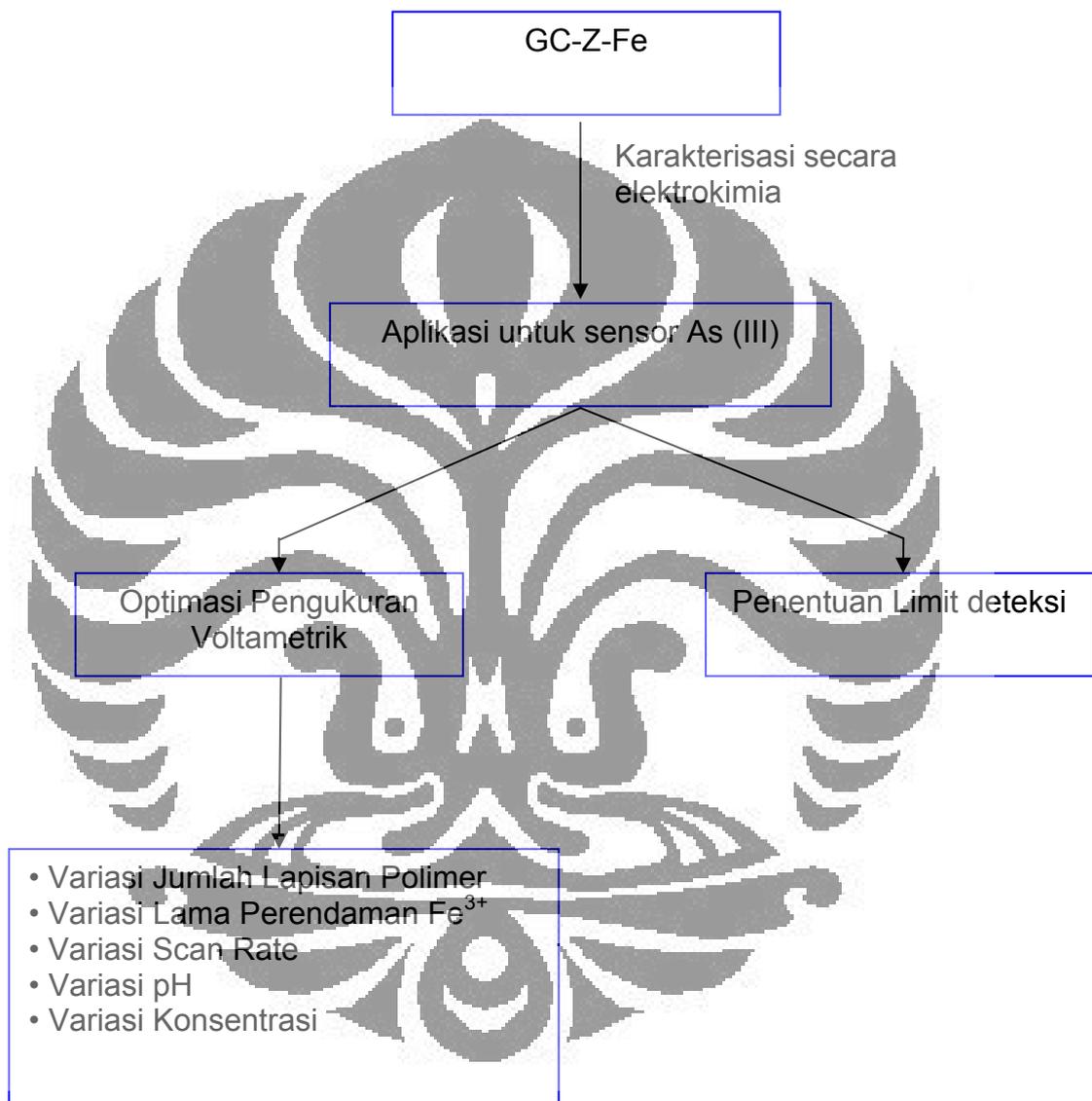
### SKEMA IMMOBILISASI ZEOLIT



ZMES = Zeolite Modified Electrodes

### Lampiran 3

## SKEMA APLIKASI GLASSY CARBON –ZEOLIT-Fe



Lampiran 4 :

Data tinggi arus puncak oksidasi pada penentuan  
kurvakalibrasi dan limit deteksi

A. Data tinggi arus puncak oksidasi terhadap variasi konsentrasi

Konsentrasi ( $\mu\text{M}$ )	$i_1$	$i_2$	$i_3$	$i_{\text{rata-rata}}$	St dev
0	0.40	0.38	0.42	0.40	0.02
2	0.56	0.60	0.63	0.60	0.04
4	0.76	0.84	0.80	0.80	0.04
6	0.95	0.93	0.92	0.93	0.015
8	1.07	1.13	1.08	1.09	0.032
10	1.68	1.64	1.62	1.65	0.031
20	1.28	1.32	1.30	1.30	0.02
40	1.35	1.32	1.35	1.34	0.02
60	1.39	1.32	1.33	1.35	0.04

## B. Penentuan Batas Deteksi

Daerah kelinieran arus terhadap konsentrasi

Konsentrasi	I rata-rata
0	0.40
2	0.60
4	0.80
6	0.93
8	1.09

Diperoleh persamaan garis:

$$Y = 0.854X + 0.422$$

Batas limit deteksi ;  $LOD = a + 3.S_0$

Dengan  $S_0$  adalah standard deviasi blanko,

Maka  $LOD = 0.422 + 3.(0.02)$

$$= 0.482$$

Nilai LOD yang diperoleh, selanjutnya disubstitusi ke persamaan awal, sehingga diperoleh nilai:

$$Y = 0.854X + 0.422$$

$$X = 0.0707 \mu M$$

Limit deteksinya =  $0.0707 \mu M \times Ar As$

$$= 0.0707 \times 74.9 = \mathbf{5.29 \text{ ppb}}$$

## Lampiran 5

Data tinggi arus pengujian kestabilan elektroda *glassy carbon-zeolit-Fe*

Waktu	Arus (mA)	% penurunan arus
Hari ke-1	0.95	0
Hari ke-2	0.93	2
Hari ke-3	0.89	6
Hari ke-4	0.87	8
Hari ke-5	0.85	10
Hari ke-6	0.82	15

