

**PENGEMBANGAN SENSOR COD BERBASIS FOTOELEKTROKATALISIS :
EVALUASI RESPON TERHADAP BEBERAPA SENYAWA ORGANIK**

MURIS ALMASRIZAL

0300403034Y



UNIVERSITAS INDONESIA

FAKULTAS MATEMATIKA DAN ILMU PENGETAHUAN ALAM

DEPARTEMEN KIMIA

DEPOK

2008

KATA PENGANTAR

Syukur Alhamdulillahirobbil'alamin penulis persembahkan pada Allah SWT, Tuhan semesta alam yang dengan seluruh kekuasaan, kehendak, kasih sayang, dan petunjuk-Nya sehingga penulis dapat menyelesaikan skripsi ini tepat pada waktunya dan kepada Rasulullah SAW yang telah menjadi suri tauladan yang benar-benar sempurna selama ini.

Terima kasih yang teramat besar penulis ucapkan kepada orang-orang istimewa bagi penulis. Skripsi ini dapat terwujud berkat bimbingan dan bantuan dari berbagai pihak. Oleh karena itu penulis menyampaikan rasa terima kasih yang sebesar-besarnya kepada :

1. Bpk. Dr. Jarnuzi Gunlazuardi selaku Pembimbing I dan ibu Dr Yuni Krisnandi selaku Pembimbing II serta dosen Tim lainnya atas motivasi, dan segala bimbingan yang telah diberikan selama proses penelitian hingga terwujudnya skripsi ini.
2. Bpk. Hedi, Surahman selaku Pembimbing III(secara *de facto*) atas segala kesabaran, pengertian, saran, dan segala bantuan yang telah diberikan selama proses penelitian.
3. Bpk. Dr. Ridla Bakri selaku Ketua Departemen Kimia FMIPA UI dan Ibu Dra. Tresye Utari MSi. selaku koordinator penelitian atas segala bantuan yang dapat memperlancar proses penelitian.

4. Bpk. Prof. Dr Wahyudi Priyono selaku Pembimbing Akademik, dan seluruh dosen Departemen Kimia FMIPA UI yang telah mengajarkan begitu banyak hal.
5. Mbak Ina, Mbak Cucu, Mbak Emma, Mbak Tri, Pak Trisno, Pak Amin, Pak Kiri, Pak Mardji yang telah banyak membantu dalam kelancaran penelitian ini.
6. Teman curhat dan ngobrol Babeh perpus, dan Pak Amin
7. Rekan satu tim satu perjuangan dian dan temannya.
8. Teman satu pemikiran Gentur, wakhid, dan Basit yang entah dimana.
9. Teman-teman satu lantai berbagi bumi dan udara Bu uli, Bu rina, Mbak lina, Alti, Mutia, Santi, Susi, Norma, Lila, Ana, Lumita dan suami.
10. Teman-teman lantai 4 yang tenang di atas sana Yusni, Faruk, Ria, Ratuh, Fajriah, Bibah, dan sisanya.
11. Untuk semua fans saya, anak-anak KT07, kim 07 dan kim 06.
12. Untuk Nita, atas semangat dan dorongan yang selalu diberikan.

Penulis

2009

ABSTRAK

Dalam ilmu lingkungan banyak parameter yang digunakan sebagai penentu kualitas air. Setiap parameter mengukur kualitas air dari berbagai komponen yang terlibat dalamnya. *Chemical oxygen demand* (COD) merupakan salah satu parameter yang digunakan untuk menentukan kualitas air. Parameter ini merupakan ukuran berapa banyak oksigen yang dibutuhkan untuk mengoksidasi secara kimiawi senyawa organik dalam air. COD diukur pada proses degradasi senyawa organik dalam reaksi oksidasi menggunakan oksidator kuat seperti kalium dikromat untuk mengubah semua senyawa organik menjadi CO_2 dan H_2O . Penentuan nilai COD dengan metode dikromat lebih disukai karena daya oksidasinya yang kuat. Dari aspek teknis pengerjaan dan isu kesehatan metode dikromat memiliki beberapa kekurangan seperti kondisi eksperimen yang rumit dan memerlukan ketelitian dalam prosedur kerjanya, melibatkan reagen kimia yang mahal (Ag_2SO_4) dan toksik ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2+}$ dan Hg^{2+}), dan tidak sesuai untuk bisa diotomatisasi. Banyak dilakukan usaha untuk menjawab masalah ini. Diantara banyak pilihan metode, ada yang mengganti peran oksidator dengan bahan kimia menggunakan sistem fotokatalis yang dibantu dengan cahaya untuk proses degradasinya. Penelitian ini mengembangkan fotokatalis TiO_2 sebagai pengganti dikromat. Fotokatalis ini dilapiskan dalam tabung gelas berpenghantar (*Inner Wall Conductive Glass Tube* atau disingkat IWCGT) yang dilapiskan SnO yang didoping F (SnO-F) sebagai

lapisan penghantar. Pengukuran dilakukan dalam sel elektrokimia dengan TiO_2 sebagai elektroda kerja, platina sebagai elektroda pembantu, dan Ag/AgCl sebagai elektroda pembanding. Pengukuran arus COD diukur dengan potensiostat menggunakan *Multi Pulse Amperometry*. Sampel didegradasi oleh fotokatalis dengan bantuan cahaya UV. Arus cahaya (*photocurrent*) yang terukur diplot terhadap waktu yang akan dikonversi menjadi nilai muatan [$Q = \int I dt$]. Harga Q akan dikonversikan lagi menjadi harga COD = $\frac{Q}{4FV} \times 32000$. Selanjutnya diujicobakan respon sistem elektroda ini pada berbagai senyawa organik untuk melihat sifatnya terhadap *probe* yang telah dibuat. Dimana pada rentang konsentrasi rendah (1-10 ppm) *photocurrent* yang diberikan dari sel fotoelektrokatalisis pada senyawa sukrosa, fruktosa, asparagin, alanin, etanol, dan 2-propanol menghasilkan hubungan yang linier antara muatan dengan konsentrasi. Sedangkan, hasil COD yang terukur pada metode ini tidak berbeda secara signifikan dengan metode standar.

Kata Kunci : Fotokatalis, Fotoelektrokatalitik, COD sensor, *Photocurrent*, *Multi Pulse Amperometry*, IWCGT.

xviii + 64 hlm.; gbr.; lamp.; tab.;

Bibliografi: 26 (1993 - 2009)

DAFTAR ISI

KATA PENGANTAR	i
ABSTRAK	iii
DAFTAR ISI	v
DAFTAR GAMBAR	viii
DAFTAR TABEL	xi
DAFTAR LAMPIRAN	xii
BAB I PENDAHULUAN	1
1.1 Latar Belakang Masalah	1
1.2 Perumusan Masalah	3
1.3 Tujuan Penelitian	4
BAB II TINJAUAN PUSTAKA	5
2.1 Semikonduktor	5
2.2 Semikonduktor TiO ₂	5
2.3 Mekanisme reaksi fotokatalitik semikonduktor TiO ₂	8
2.4 Mekanisme degradasi fotokatalitik senyawa organik dalam air	9
2.5 Preparasi TiO ₂	10
2.6 Fotoelektrokatalis	11
2.7 Penentuan COD dengan Metode Standar	11
2.8 Metode Elektrofotokatalis	12

2.9 Asam Amino	14
2.9.1 Alanin.....	16
2.9.2 Asparagin	17
2.10 Karbohidrat	17
2.10.1 Glukosa	19
2.10.2 Fruktosa.....	20
2.10.3 Sukrosa	20
2.11 Etanol.....	21
2.12-Propanol	23
BAB III METODE PENELITIAN	24
3.1 Alat dan bahan.....	24
3.1.1 Alat	24
3.1.2 Bahan	24
3.2 Prosedur kerja.....	25
3.2.1 Sintesis koloid TiO ₂ metode sol-gel.....	25
3.2.2 Immobilisasi TiO ₂ pada Substrat.....	25
3.2.3 Pembuatan reactor UV	25
3.2.4 Pembuatan probe COD	26
3.2.5 Pembuatan larutan uji.....	27
3.2.6 Pengukuran dengan voltametri.....	28
3.2.7 Pengukuran respon Photocurren.....	29
3.8.8 Penentuan COD dengan metode standard.....	29

BAB IV HASIL DAN PEMBAHASAN	30
4.1 Preparasi Elektrode Kerja.....	30
4.2 Pendekatan Konseptual.....	36
4.3 Respon Fotoelektrokimi pada berbagai Senyawa	39
4.3.1 Respon pada KHP.....	43
4.3.2 Respon pada Fruktosa dan Sukrosa.....	45
4.3.3 Respon pada Asparagin dan Alanin.....	49
4.3.4 Respon pada Etanol dan 2-Propanol	53
4.4 Respon COD	58
4.5 Perbandingan dengan Metode Standar.....	60
BAB V KESIMPULAN DAN SARAN	63
5.1 Kesimpulan.....	63
5.2 Saran.....	63
DAFTAR PUSTAKA	66
LAMPIRAN	68

DAFTAR GAMBAR

GAMBAR

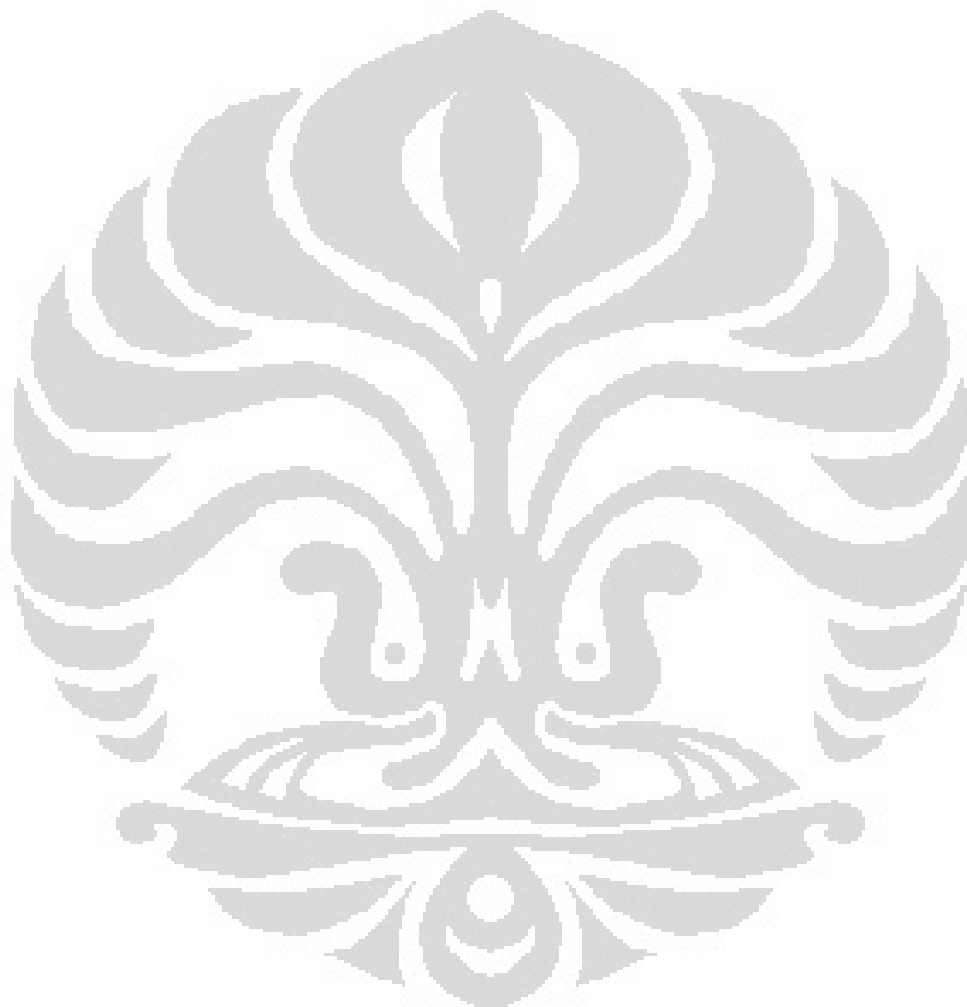
2.1 Energi pita beberapa semikonduktor fotokatalis	6
2.2 Perbandingan energi band gap pada kristal anatase dan rutil	7
2.3 Prinsip dasar kerja fotokatalis	8
2.4 Nilai arus Photocurrent terhadap muatan.....	12
2.5 Struktur dasar asam amino	14
2.6 Struktur alanin	16
2.7 Struktur asparagin.....	17
2.8 Struktur cincin glukosa	19
2.9 Struktur cincin fruktosa.....	20
2.10 Struktur cincin sukrosa.....	20
2.11 Struktur etanol.....	21
2.12 Struktur 2-propanol	23
4.1 Respon lapisan SnO-F.	
(A) Respon <i>Linier Sweep Voltametri</i> (LSV),	
(B) Respon <i>Multi Pulse Amperometri</i> (MPA)	33
4.2 Respon lapisan TiO ₂ .	
(A) Respon <i>Linier Sweep Voltametri</i> (LSV),	
(B) Respon <i>Multi Pulse Amperometri</i> (MPA).....	34
4.3 Respon lapisan TiO ₂ .	
(A) Respon <i>Linier Sweep Voltametri</i> (LSV),	
(B) Respon <i>Multi Pulse Amperometri</i> (MPA).....	36

4.4 Skema Reaksi yang terjadi	37
4.5 Respon elektrofotokatalitik.....	38
4.6 Penentuan Luas Kurva	39
4.7 Respon arus terhadap berbagai variasi width.....	40
4.8 Perubahan respon arus NaNO_3 setelah beberapa kali pengukuran.	41
4.9 Respon yang menumpuk.....	42
4.10 Respon dari KHP	
(A) respon pada Multi Pulse Amperometry,	
(B) hubungan antara konsentrasi dengan muatan yang terukur.....	45
4.11 Respon Multi Pulse Amperometry pada fruktosa.....	45
4.12 Plot IpH terhadap konsentrasi pada fruktosa.....	46
4.13 Respon muatan pengukuran Fruktosa	47
4.14 Respon Multi Pulse Amperometry pada sukrosa.....	48
4.15 Plot IpH terhadap konsentrasi pada sukrosa	49
4.16 Respon muatan pengukuran sukrosa.....	50
4.17 Respon Multi Pulse Amperometry pada asparagin.....	45
4.18 Plot IpH terhadap konsentrasi pada asparagin.....	46
4.19 Respon muatan pengukuran asparagin.....	
4.20 Respon Multi Pulse Amperometry pada alanin.....	47
4.21 Plot IpH terhadap konsentrasi pada alanin	48
4.22 Respon muatan pengukuran alanin	
4.23 Respon Multi Pulse Amperometry pada etanol.....	49
4.24 Plot IpH terhadap konsentrasi pada etanol.....	50

4.25 Respon muatan pengukuran etanol	
4.26 Respon Multi Pulse Amperometry pada 2-propanol.....	52
4.27 Plot IpH terhadap konsentrasi pada 2-propanol.....	53
4.28 Respon muatan pengukuran 2-propanol.....	55
4.29 Respon nilai Pecod terhadap nilai COD teoritis	59
4.30 Nilai Ceq terhadap Q.....	60
4.31 Respon pengukuran Sampel	
(A) Sukrosa 80 ppm,	
(B) Sukrosa 160ppm,	
(C) Sukrosa 40 ppm + Fruktosa 40 ppm.....	61
4.32 Perbandingan nilai PECOD dengan Metode standar	62

DAFTAR TABEL

TABEL 4.1 31



DAFTAR LAMPIRAN

LAMPIRAN 1 Bagan Penelitian.....	63
LAMPIRAN 2 Skema Alat	67
LAMPIRAN 3 Pengukuran COD Metode PECOD dan Standar	68
LAMPIRAN 4 Perhitungan Uji T untuk Signifikansi Perbedaan Metode	71



BAB I

PENDAHULUAN

1.1 Latar Belakang Masalah

Air merupakan kebutuhan utama bagi makhluk hidup, baik tumbuhan hewan dan manusia. Keberadaannya di alam mutlak bagi berlangsungnya proses kehidupan dan ekosistem. Air yang bermasalah akan berpengaruh bagi ekosistem. Masalah dapat berupa kurangnya ketersediaan air atau buruknya kualitas air. Buruknya kualitas air dapat terjadi karena polusi yang disebabkan oleh aktivitas manusia maupun dari lingkungan hidup sekitarnya. Dalam ilmu lingkungan banyak parameter yang digunakan sebagai penentu kualitas air, baik itu dari warna, bau, kekeruhan, DO (*Dissolved Oxygen*), COD (*Chemical Oxygen Demand*), BOD (*Biological Oxygen Demand*), asiditas, alkalinitas, TSS(*Total Suspended Solid*), TDS (*Total Dissolved Solid*), dan lain sebagainya. Setiap parameter tersebut menunjukkan kualitas air dari berbagai komponen yang terlibat dalamnya.

COD merupakan salah satu parameter yang digunakan untuk menentukan kualitas air. Parameter ini merupakan ukuran berapa banyak oksigen yang dibutuhkan untuk mengoksidasi secara kimiawi senyawa organik dalam air. Berbeda dengan BOD, dalam COD proses degradasi senyawa organik diukur dalam reaksi oksidasi, menggunakan oksidator kuat untuk mengubah semua senyawa organik menjadi CO₂ dan H₂O. Degradasi dilakukan dengan menggunakan oksidator kuat seperti kalium dikromat.

Proses oksidasi ini terjadi pada semua senyawa organik baik yang *biodegradable* maupun *non biodegradable*. Proses ini mengukur berapa banyak komponen senyawa organik total dalam air. Sehingga nilai COD bisa menjadi lebih besar dari BOD. Karena, pada proses BOD hanya melibatkan mikroba pada proses degradasinya, dan tidak semua senyawa bisa terdegradasi.

Pada awalnya nilai COD ditentukan dengan metode standar reaksi kimia yang dinamakan berdasarkan oksidator yang digunakannya. Ada dua metode standar, yaitu metode permanganat dan metode dikromat. Metode dikromat lebih disukai karena daya oksidasinya yang lebih kuat dari permanganat. Sehingga, hasilnya lebih akurat dan bisa dipercaya. Metode ini telah dijadikan metode standar oleh APHA (American Public Health Association) dan oleh EPA (Environmental Protection Agency).

Dari aspek teknis pengerjaan dan isu kesehatan metode dikromat memiliki beberapa kekurangan. Seperti kondisi eksperimen yang rumit dan memerlukan ketelitian dalam prosedur kerjanya, melibatkan reagen kimia yang mahal (Ag_2SO_4) dan toksik ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2+}$, Hg^{2+}), dan tidak sesuai untuk bisa diotomatisasi. Karenanya, metode ini sulit dilakukan untuk diterapkan pengerjaannya bagi sampel dalam jumlah yang besar dan dalam waktu singkat^{1,2}.

Banyak dilakukan usaha untuk menjawab masalah ini. Ada yang mengoptimalkan metode konvensional, maupun mengembangkan metode baru. Diantara banyak pilihan metode, ada yang mengganti peran oksidator

dengan bahan kimia menggunakan sistem fotokatalis yang dibantu dengan cahaya untuk proses degradasinya.

Kim. dkk³ mengembangkan sensor COD dengan menggunakan oksidator fotofotokatalisis (melibatkan TiO_2 sebagai fotofotokatalis). Dalam cara ini zat organik dalam air dioksidasi secara fotofotokatalisis dan penurunan kadar oksigen diseperti fotofotokatalis diukur dengan sensor oksigen. Nilai COD ditentukan dari penurunan kadar oksigen dalam air akibat reaksi oksidasi zat organik. Namun karena kelarutan oksigen dalam air yang terbatas, sistem ini mempunyai daerah kerja yang terbatas pula.

Zhang dkk², mengembangkan sistem penentuan COD dengan prinsip fotoelektrokimia. Dalam sistem ini zat organik pada permukaan fotokatalis dioksidasi secara fotoelektrofotokatalisis, dimana arus cahaya yang timbul akibat reaksi ini diolah menjadi nilai COD. Supriono⁵ dan Nurdin⁶ mengembangkan metode serupa, namun dengan desain berbeda.

Dalam sistem sensor COD model Zhang dkk arah penyinaran untuk mengaktifkan fotofotokatalis melewati badan air yang diukur. Sistem seperti ini akan rentan jika contoh air yang diukur mengandung bahan yang dapat menyerap atau memblokir berkas sinar (zat penyerap UV atau *floating material*). Sementara sensor COD yang dikembangkan Nurdin dkk⁶ arah penyinaran datang tanpa melewati badan contoh air yang diukur. Namun penelitian ini masih terbatas pada zat seperti glukosa, KHP, dan metanol. M Basit F.⁷ melanjutkannya dengan menguji sistem tersebut pada beberapa surfaktan. Tapi banyak senyawa organik masih belum diuji responnya.

Penelitian yang dilaporkan dalam skripsi ini melanjutkan uji kinerja sensor COD tersebut terhadap berbagai variasi zat organik sebagai model pencemar air.

1.2 Perumusan Masalah

Pada penelitian yang dilakukan sebelumnya telah berhasil dibuktikan bahwa metode ini berhasil untuk beberapa senyawa organik seperti KHP, asam benzoat, metanol, dan glukosa. Namun belum diuji secara luas senyawa organik yang dapat didegradasi oleh sistem fotokatalitik dan memberikan respon arus yang dapat dikonversi sebagai informasi nilai COD. Selain itu, belum diselidiki pula apakah nilai yang ditunjukkan sama dengan metode standar COD pada sampel yang sama.

1.3 Tujuan Penelitian

1. Mempelajari pembuatan lapisan tipis TiO_2 diatas lapisan tipis SnO-F pada tabung gelas dan penggunaanya sebagai sensor COD
2. Mempelajari karakter keluaran arus cahaya sensor COD terhadap berbagai senyawa organik dalam air
3. Membandingkan pengukuran COD dengan metode fotokatalitik dan metode konvensional

BAB II

TINJAUAN PUSTAKA

2.1 Semikonduktor

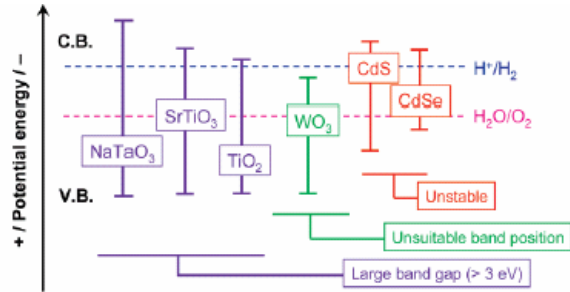
Semikonduktor adalah bahan yang memiliki celah energi 0,5-5 eV¹. Bahan dengan celah energi ini memungkinkan elektron tereksitasi setelah menerima energi dari luar. Eksitasi ini akan menyebabkan terbentuknya *hole*. Umur *hole* pada semikonduktor lebih panjang dari umur *hole* pada konduktor karena keberadaan *band gap* pada semi konduktor, sehingga keberadaan *hole* ini dapat dimanfaatkan pada proses fotokatalisis⁸.

Semikonduktor dapat menyerap energi seperti cahaya dan membentuk fotoelektron dan *photohole* untuk melakukan reaksi redoks. Ukuran kekuatan reduksi dan oksidasi semikonduktor dilihat dari pita konduksi dan pita valensinya. Tingkat energi pada pita valensi menunjukkan kekuatan *hole* untuk melakukan oksidasi. Makin negatif nilai potensial sisi valensi makin besar daya oksidasi *hole*. Sedangkan pada pita konduksi merupakan ukuran reduksi *hole*⁹.

Formatted: Finnish

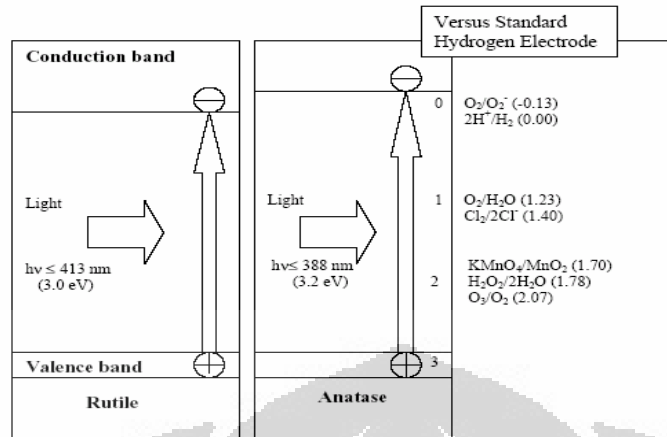
2.2 Semikonduktor TiO₂

TiO₂ merupakan fotokatalis yang banyak dipilih karena sifatnya yang inert, stabil, dan murah. Energi *band gap*nya berkisar sebesar 3,2 eV. Energi *band gap* ini menyebabkan TiO₂ dapat menyerap foton pada kisaran rentang UV sehingga berpotensi untuk diaplikasikan pada sistem fotokatalis¹¹.



Gambar 2.1 Energi pita beberapa semikonduktor fotokatalis¹⁰.

Energi pada *band gap* ini tergantung dari struktur kristal TiO₂. Sifat fotokatalis ini juga dipengaruhi oleh struktur dari kristal tersebut. Ada dua struktur kristal TiO₂ umum yang digunakan sebagai fotokatalis, yaitu bentuk rutil dan anatase. Bila dilihat dari energi pitanya struktur anatase lebih fotoaktif dari pada struktur rutil. Untuk rutil energi *band gap* sebesar 3 eV, energi ini setara dengan energi sinar UV pada panjang gelombang 413nm. Sementara pada struktur anatase energi *band gap* sebesar 3,2 eV setara dengan panjang gelombang UV 388 nm. Energi *gap* ini menyatakan berapa besar energi yang dibutuhkan untuk transisi elektron dari pita valensi menuju pita konduksi. Gambar 2.2 menunjukkan energi *conducting band* pada anatase lebih besar 0,2 eV dari struktur rutil⁴.



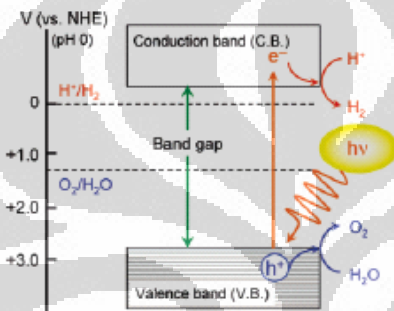
Gambar 2.2 Perbandingan energi *band gap* pada kristal anatase dan rutile⁴

Diagram energi pita konduksi dan pita valensi menunjukkan energi yang dibutuhkan untuk elektron pindah dari pita valensi menuju pita konduksi. Perpindahan ini menyebabkan terbentuknya *hole* pada pita valensi. Semakin rendah energi untuk pita valensi menunjukkan kemampuan daya oksidasi yang besar pada *hole* tersebut.

Pita energi konduksi menunjukkan adanya kemampuan reduksi suatu fotokatalis. Tingkat energi yang tinggi pada pita konduksi menunjukkan kemampuan reduksi yang besar. Pada TiO_2 , energi pita konduksinya menyebabkan TiO_2 mampu mereduksi molekul O_2 membentuk superoksida. Molekul ini juga mampu mendegradasi material organik.

2.3 Mekanisme reaksi fotokatalitik semikonduktor TiO₂

Reaksi fotokatalitik adalah suatu reaksi katalisis yang dibantu dengan energi cahaya. TiO₂ mampu menyerap energi foton pada daerah UV. Penyerapan foton ini yang dapat mengakibatkan terbentuknya pasangan *hole* dan elektron konduksi. Kedua spesi ini berperan dalam kerja fotokatalis TiO₂¹⁰.



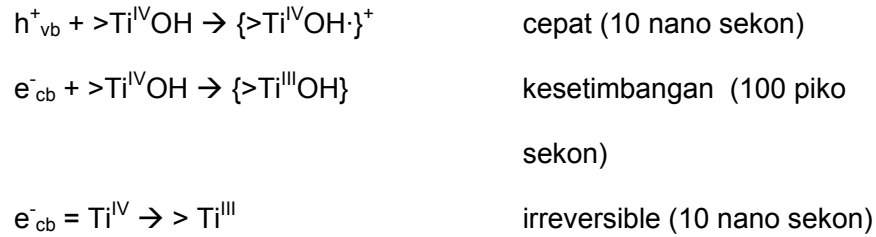
Gambar 2.3 Prinsip dasar kerja fotokatalis¹⁰

Jika pada suatu semikonduktor seperti TiO₂ dipaparkan energi foton yang energinya sama atau lebih besar dari energi *band gap*, maka akan ada eksitasi elektron dari pita valensi menuju pita konduksi. Pada tempat yang ditinggalkan elektron di pita valensi akan terbentuk *hole*. Mekanisme secara keseluruhan dari sistem fotokatalis ini¹¹ adalah sebagai berikut:

1. Pembentukan elektron konduksi dan *hole* valensi



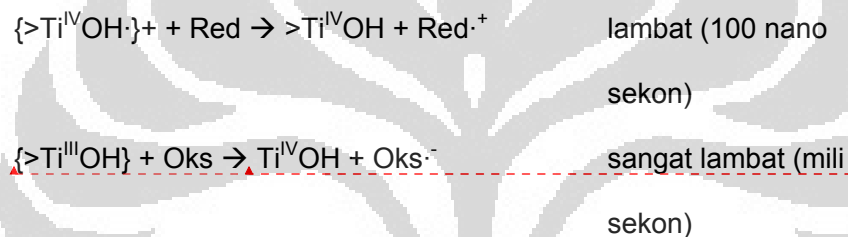
2. Penangkapan pembawa muatan



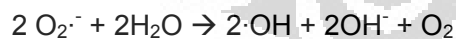
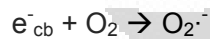
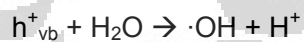
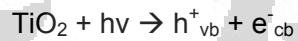
3. Rekombinasi pembawa muatan



4. Transfer antar muka



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



Formatted: Finnish

Formatted: Finnish

2.4 Mekanisme degradasi fotokatalitik senyawa organik dalam air

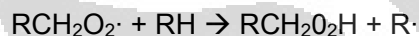
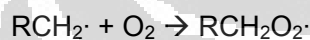
Senyawa organik dalam air dapat terdegradasi baik melalui mekanisme langsung oleh *hole* maupun tak langsung oleh radikal hidroksil.

Reaksi ini terjadi secara berantai dan zat organik terdegradasi menjadi CO₂ dan H₂O. Mekanismenya ditunjukkan sebagai berikut ¹² :

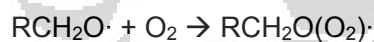
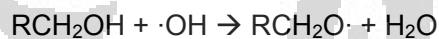
Reaksi Inisiasi



Reaksi Propagasi



Terminasi dan pembentukan CO₂



2.5 Preparasi fotokatalis TiO₂

Teknik preparasi ini penting untuk menentukan kristal yang dihasilkan, ukuran dan keseragaman kristal yang terbentuk. Hal ini karena aktivitas fotokatalis ini bergantung dari struktur kristal yang dihasilkan.

Formatted: Portuguese (Brazil)

Formatted: Portuguese (Brazil)

Formatted: Portuguese (Brazil)

Formatted: Portuguese (Brazil)

Formatted: Portuguese (Brazil)

Formatted: Portuguese (Brazil)

Formatted: English (U.S.)

Formatted: English (U.S.)

Formatted: English (U.S.)

Metode sol-gel adalah metode pengendapan hidrolitik dari titanium alkoksida atau garam titanium. Metode ini cukup sederhana dan alat dan bahan yang digunakan juga cukup mudah didapatkan.

2.6 Fotoelektrokatalisis

Fotoelektrokatalisis merupakan proses reaksi dengan bantuan foton dan tegangan listrik. Mekanisme reaksi ini tidak jauh berbeda dengan fotokatalis biasa tetapi dengan penambahan variabel medan elektrik, dimana dapat diamati adanya hubungan antara reaksi fotokatalis yang terjadi dan arus yang dihasilkan.

Adanya tegangan bias potensial positif³ yang diberikan pada sistem fotokatalis, membuat elektron yang terlibat dalam reaksi oksidasi fotoelektrokatalisis pada elektroda kerja dapat dialihkan atau dialirkan ke *counter electrode* melalui rangkaian eksternal. Arus yang dihasilkan oleh proses ini disebut sebagai *photocurrent*.

2.7 Penentuan COD dengan Metode Standar

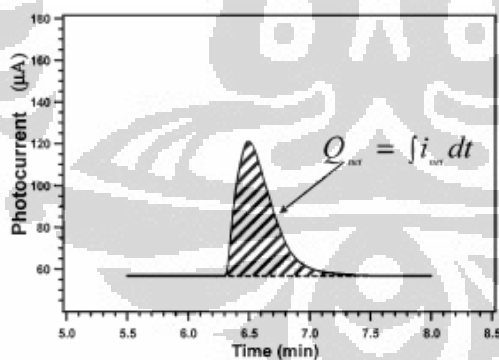
Chemical Oxygen Demand (COD) adalah ukuran berapa jumlah oksigen (mg/L) yang dibutuhkan untuk mendegradasi senyawa organik yang terdapat dalam air. Penentuannya biasanya dilakukan dengan menggunakan oksidator kuat. Selama ini penentuan COD dilakukan dengan metode dikromat. Campuran larutan kalium dikromat dan asam sulfat yang yang mendidih akan mengoksidasi zat organik dalam sampel. Oksidasi ini

dilakukan dengan kandungan dikromat yang berlebih. Selanjutnya sisa dikromat dititrasi dengan FAS (ferro ammonium sulfat), untuk menentukan berapa kromat yang tersisa. Selain dengan titrasi penentuan konsentrasi dikromat juga dapat dihitung dengan metode spektrometri.

2.8 Metode fotoelektrokatalisis

Pada penentuan COD dengan fotoelektrokatalisis, peran oksidator kuat diganti oleh fotokatalis TiO_2 , diharapkan dengan sistem ini dapat dimaksimalkan efisiensi degradasi dan memperkecil waktu degradasi.

Degradasi fotoelektrokatalisis pada permukaan TiO_2 akan menghasilkan arus cahaya yang dapat diamati secara voltametri maupun amperometri. Bila proses degradasi yang terjadi pada lapisan tipis TiO_2 , berlangsung sempurna, maka konsentrasi zat organik dalam air dapat ditentukan dengan menghitung muatannya sesuai dengan hukum Faraday⁴ seperti diilustrasikan oleh Gambar 2.4



Gambar 2.4 Nilai arus *photocurrent* terhadap muatan⁴

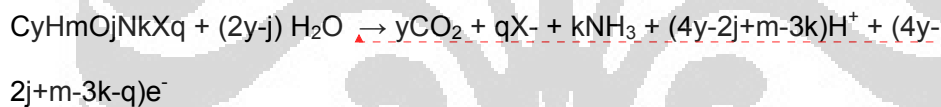
Formatted: English (U.S.)

Formatted: English (U.S.)

Dalam larutan blanko (air dan spesi elektrolit) akan dihasilkan *photocurrent* yang kecil. Arus yang terbentuk ini merupakan reaksi fotokatalitik antara fotokatalis dengan air. *Photocurrent* yang dihasilkan akan turun dengan cepat ke arah arus yang merupakan *steady state* oksidasi air.

Bila dalam larutan tadi terdapat senyawa organik, maka arus yang terbentuk akan menjadi lebih besar. Besarnya arus ini merupakan arus dari penambahan oksidasi senyawa organik dan air. Arus ini semakin lama akan semakin turun, karena konsentrasi senyawa organik yang semakin berkurang akibat degradasi. Ketika seluruh senyawa organik telah terdegradasi sempurna, arus akan kembali turun ke arus *steady state* yang sama dengan arus oksidasi air.

Senyawa organik yang mengalami degradasi sempurna akan memenuhi persamaan sebagai berikut:



dan jumlah elektron yang dilepaskan pada proses tersebut

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

Sesuai dengan hukum Faraday

$$Q = nFVC$$

$$Q = (4y - 2j + m - 3k - q) FVC$$

$$Q = k C$$

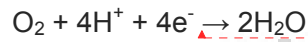
Dimana, $k = FV$

Formatted: Swedish (Sweden)

Formatted: English (U.S.)

Formatted: Spanish (Spain-Modern Sort)

Dari persamaan ini didapatkan harga muatan(Q) yang merupakan jumlah total elektron yang dilepaskan dalam proses degradasi. Pada penentuan COD, dihitung jumlah molekul O₂ yang dibutuhkan untuk proses degradasi senyawa organik. Karena pada reaksi reduksi oksigen terjadi persamaan berikut.



Formatted: Spanish (Spain-Modern Sort)

Maka nilai COD didapatkan dengan,

$$\text{COD} = \frac{Q}{4FV} \times 32000$$

Untuk larutan standar dapat diketahui nilai Q teorisnya dengan persamaan faraday :

$$Q_{\text{teo}} = nFVC$$

Formatted: Spanish (Spain-Modern Sort)

dan COD teoritisnya :

$$\text{COD}_{\text{teo}} = \frac{Q_{\text{teo}}}{4FV} \times 32000$$

Formatted: Spanish (Spain-Modern Sort)

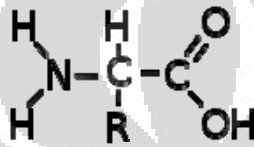
besar komponen yang terdegradasi dapat dihitung dari :

$$\alpha = \frac{Q_{\text{perc}}}{Q_{\text{teo}}}$$

2.9 Senyawa sampel yang akan diuji

Sampel yang akan diuji merupakan senyawa organik yang sederhana. Senyawa yang diuji antara lain senyawa asam amino (alanin, dan asparagin), gula (sukrosa, dan fruktosa), dan alkohol (etanol, dan 2-propanol). Senyawa-senyawa ini di alam merupakan penyusun senyawa yang lebih kompleks (seperti protein, polisakarida, dan lain-lain).

2.9.1 Asam Amino



Gambar 2.5 Struktur dasar Asam Amino

Asam amino adalah senyawa organik yang memiliki gugus fungsional karboksil (-COOH) dan amina (biasanya -NH₂). Dalam biokimia seringkali pengertiannya dipersempit, yaitu keduanya terikat pada satu atom karbon (C) yang sama (disebut atom C "alfa" atau α). Gugus karboksil memberikan sifat asam dan gugus amina memberikan sifat basa. Dalam bentuk larutan, asam amino bersifat amfoterik, yaitu cenderung menjadi asam pada larutan basa dan menjadi basa pada larutan asam. Perilaku ini terjadi karena asam amino mampu menjadi *zwitter-ion*. Asam amino termasuk golongan senyawa yang paling banyak dipelajari karena salah satu fungsinya sangat penting dalam organisme, yaitu sebagai penyusun protein.

Formatted: English (U.S.)

Formatted: English (U.S.)

Formatted: English (U.S.)

Field Code Changed

Formatted: English (U.S.)

Field Code Changed

Field Code Changed

Formatted: English (U.S.)

Formatted: English (U.S.)

Formatted: English (U.S.)

Formatted: English (U.S.)

Field Code Changed

Formatted: English (U.S.)

Formatted: English (U.S.)

Field Code Changed

Formatted: English (U.S.)

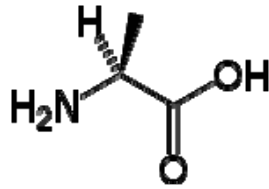
Struktur asam amino secara umum adalah satu atom C yang mengikat empat gugus: gugus amina (NH_2), gugus karboksil (COOH), atom hidrogen (H), dan satu gugus sisa (R, dari *residue*) atau disebut juga gugus atau rantai samping yang membedakan satu asam amino dengan asam amino lainnya. Atom C pusat tersebut dinamai atom C_α ("C-alfa") sesuai dengan penamaan senyawa bergugus karboksil, yaitu atom C yang berikatan langsung dengan gugus karboksil. Oleh karena gugus amina juga terikat pada atom C_α ini, senyawa tersebut merupakan asam α -amino.

Asam amino biasanya diklasifikasikan berdasarkan sifat kimia rantai samping tersebut menjadi empat kelompok. Rantai samping dapat membuat asam amino bersifat asam lemah, basa lemah, hidrofilik jika polar, dan hidrofobik jika nonpolar.

Protein tersusun dari berbagai asam amino yang masing-masing dihubungkan dengan ikatan peptida. Meskipun demikian, pada awal pembentukannya protein hanya tersusun dari 20 asam amino yang dikenal sebagai asam amino dasar atau asam amino baku atau asam amino penyusun protein (proteinogenik).

Dalam badan air asam amino ditemukan sebagai produk hidrolisis dari protein. Asam amino ini memiliki struktur yang lebih sederhana dibandingkan protein sehingga diharapkan terdegradasi lebih mudah.

2.9.1.1 Alanin



Gambar 2.6 Struktur Alanin

Alanin (Ala, A) atau asam 2-aminopropanoat merupakan salah satu asam amino bukan esensial. Bentuk yang umum di alam adalah L-alanin (*S*-alanin) meskipun terdapat pula bentuk D-alanin (*R*-alanin) pada dinding sel bakteri dan sejumlah antibiotika. L-alanin merupakan asam amino proteinogenik yang paling banyak dipakai dalam protein setelah *leusin* (7,8% dari struktur primer dari 1.150 contoh protein)

Alanin biasanya dibuat melalui transfer satu gugus amina ke asam piruvat. Reaksi transaminasi bersifat reversibel (dapat-balik) sehingga alanin mudah dibuat dari piruvat dan berhubungan erat dengan jalur metabolik utama seperti jalur glikolisis, glukoneogenesis, dan daur sitrat.

Gugus metil pada alanina sangat tidak reaktif sehingga jarang terlibat langsung dalam fungsi protein (enzim). Alanin dapat berperan dalam pengenalan substrat atau spesifisitas, khususnya dalam interaksi dengan atom nonreaktif seperti karbon. Dalam proses pembentukan glukosa dari protein, alanin berperan dalam daur alanin.

Formatted: English (U.S.)

Formatted: English (U.S.)

Field Code Changed

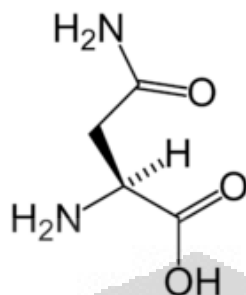
Formatted: English (U.S.)

Field Code Changed

Formatted: English (U.S.)

Formatted: English (U.S.)

2.9.1.2 Asparagin



Gambar 2.7 Struktur Asparagin

Asparagin adalah analog dari asam aspartat dengan penggantian gugus karboksil oleh gugus karboksamid. Asparagin bersifat netral (tidak bermuatan) dalam pelarut air. Asparagin merupakan asam amino pertama yang berhasil diisolasi. Namanya diambil karena pertama kali diperoleh dari jus asparagus. Asparagin diperlukan oleh sistem saraf untuk menjaga kesetimbangan dan dalam transformasi asam amino. Ia berperan pula dalam sintesis amonia.

Asparagin memiliki cabang berupa gugus amida. Gugus ini memiliki aktivitas yang baik dengan permukaan fotokatalis TiO₂ sehingga diharapkan senyawa ini akan memberikan respon yang baik.

2.9.2 Karbohidrat

Karbohidrat atau sakarida adalah segolongan besar senyawa organik yang tersusun hanya dari atom karbon, hidrogen, dan oksigen. Bentuk molekul karbohidrat paling sederhana terdiri dari satu molekul gula sederhana (monosakarida). Dan ada yang terbentuk dari dimer dua molekul gula (disakarida). Banyak karbohidrat yang merupakan polimer yang tersusun dari molekul gula yang terangkai menjadi rantai yang panjang serta bercabang-cabang (polisakarida).

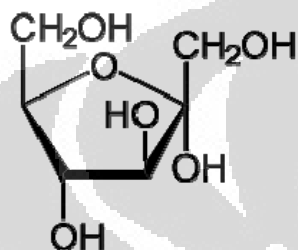
Karbohidrat merupakan bahan makanan penting dan sumber tenaga yang terdapat dalam tumbuhan dan daging hewan. Selain itu, karbohidrat juga menjadi komponen struktur penting pada makhluk hidup dalam bentuk serat (*fiber*), seperti selulosa, pektin, serta lignin.

Karbohidrat menyediakan kebutuhan dasar yang diperlukan tubuh. Tubuh menggunakan karbohidrat seperti layaknya mesin mobil menggunakan bensin. Glukosa adalah karbohidrat yang paling sederhana mengalir dalam aliran darah sehingga tersedia bagi seluruh sel tubuh. Sel-sel tubuh tersebut menyerap glukosa dan mengubahnya menjadi tenaga untuk menjalankan sel-sel tubuh.

Selain sebagai sumber energi, karbohidrat juga berfungsi untuk menjaga keseimbangan asam basa di dalam tubuh, berperan penting dalam proses metabolisme dalam tubuh, dan pembentuk struktur sel dengan mengikat protein dan lemak.

Gula merupakan senyawa adsorbat lemah. Senyawa-senyawa adsorbat lemah biasanya kurang terdegradasi dengan baik. Senyawa ini dipakai sebagai salah satu senyawa model untuk menguji respon alat terhadap senyawa-senyawa adsorbat lemah

2.9.2.1 Fruktosa



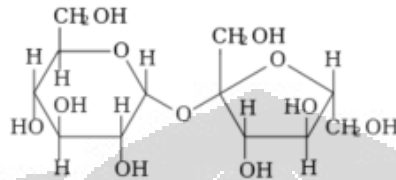
Gambar 2.9 Struktur cincin Fruktosa

Fruktosa ($C_6H_{12}O_6$, berat molekul 180.18) adalah heksosa—monosakarida yang mengandung enam atom karbon. Fruktosa merupakan Keton (mengandung gugus $-CRO$). Empat karbon dan satu oksigennya membentuk cincin yang disebut "cincin furanosa", bentuk paling stabil untuk ketosa berkarbon enam. Dalam cincin ini, tiap karbon terikat pada gugus samping hidroksil dan hidrogen kecuali atom ke dua dan kelimanya, yang terikat pada atom karbon di luar cincin, membentuk suatu gugus CH_2OH . Meski bukan aldosa fruktosa tetap bersifat reduktor.

Senyawa glukosa telah banyak diteliti sifat adsorpsi dan responnya terhadap sistem fotoelektrokatalis. Maka dalam penelitian ini digunakan

senyawa fruktosa yang merupakan isomer fungsi dari glukosa. Fruktosa akan memberikan respon yang tidak jauh berbeda dengan glukosa.

2.9.2.1 Sukrosa

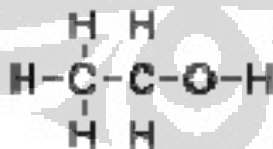


Gambar 2.10 Struktur cincin sukrosa

Formatted: English (U.S.)

Sukrosa ($C_{12}H_{22}O_{11}$) ialah sejenis disakarida dan heterodisakarida. Disakarida ini terbentuk dari glukosa dan fruktosa. Gula ini tidak bersifat reduktor dan tidak menunjukkan fenomena mutar rotasi. Hidrolisis sukrosa menghasilkan glukosa dan fruktosa. Dalam kegunaannya, masyarakat umum menggunakan perkataan "gula" yaitu sukrosa atau sakarosa yang merupakan kristal yang berwarna putih.

2.9.3 Etanol



Gambar 2.11 Struktur etanol

Etanol (disebut juga etil-alkohol atau alkohol saja), adalah alkohol yang paling sering digunakan dalam kehidupan sehari-hari. Karena sifatnya yang tidak beracun bahan ini banyak dipakai sebagai pelarut dalam dunia farmasi dan industri makanan dan minuman. Etanol tidak berwarna dan tidak berasa tapi memiliki bau yang khas. Bahan ini dapat memabukkan jika diminum. Etanol sering ditulis dengan rumus EtOH. Rumus molekul etanol adalah C_2H_5OH atau rumus empiris C_2H_6O .

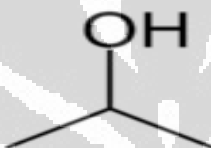
Etanol dapat dibuat dengan beberapa cara sebagai berikut:

- Etanol untuk konsumsi umumnya dihasilkan dengan proses fermentasi atau peragian bahan makanan yang mengandung pati atau karbohidrat, seperti beras, dan umbi. Alkohol yang dihasilkan dari proses fermentasi biasanya berkadar rendah. Untuk mendapatkan alkohol dengan kadar yang lebih tinggi diperlukan proses pemurnian melalui penyulingan atau distilasi. Etanol untuk keperluan industri dalam skala lebih besar dihasilkan dari fermentasi tetes, yaitu hasil samping dalam industri gula tebu atau gula bit.
- Melalui sintesis kimia melalui antara reaksi gas etilen dan uap air dengan asam sebagai fotokatalis. Fotokatalis yang dipakai misalnya asam fosfat. Asam sulfat dapat juga dipakai sebagai fotokatalis, namun dewasa ini sudah jarang dipakai.

Etanol biasa dipakai sebagai pelarut, campuran minuman (intoxicant), maupun sintesis bahan kimia lain.

Etanol merupakan senyawa yang paling sederhana dibandingkan senyawa model yang lain. Gugus hidroksil pada etanol memiliki aktivitas yang baik terhadap permukaan fotokatalis. Oleh karena itu, etanol diharapkan terdegradasi dengan baik.

2.9.4 2-Propanol

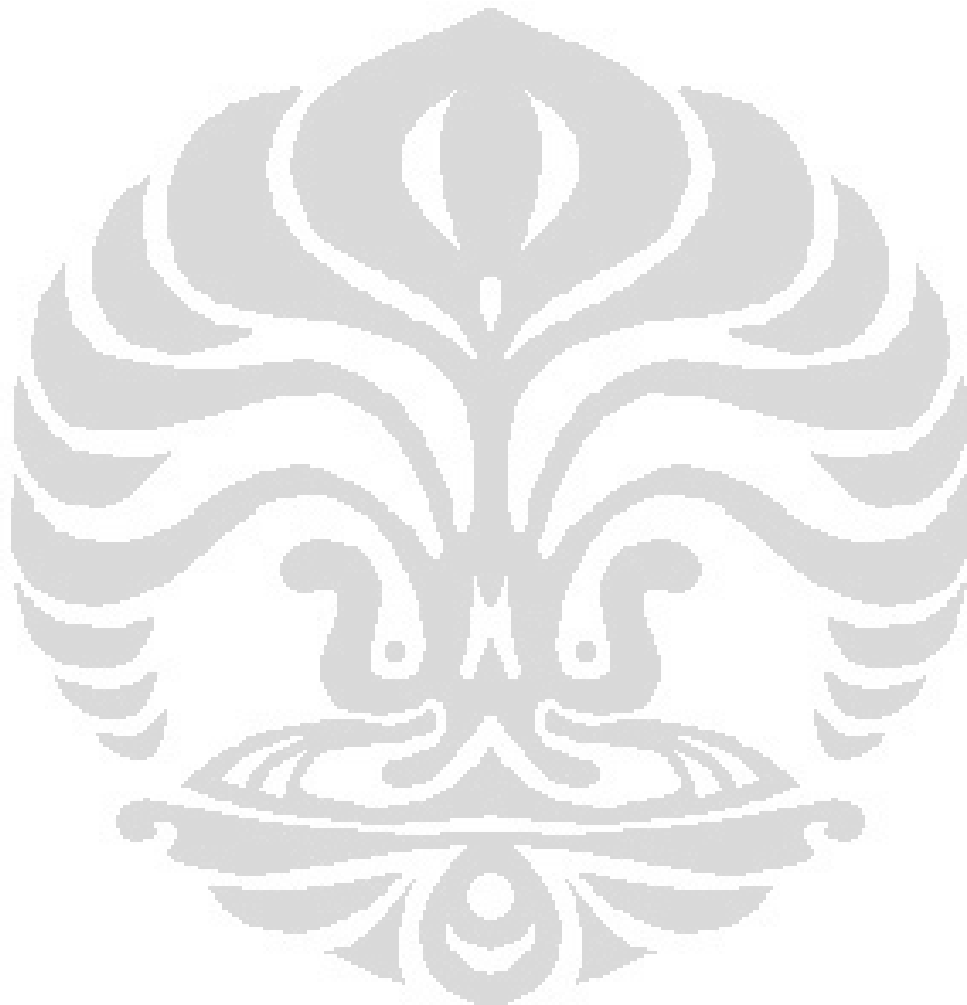


Gambar 2.11 Struktur 2-propanol

Isopropil alkohol atau propan-2-ol, 2-propanol atau lebih umum dikenal isopropanol, adalah senyawa tidak berwarna, mudah terbakar, dan berbau rumus kimianya C_3H_7OH . Senyawa ini merupakan bentuk paling sederhana dari sekunder alkohol. Senyawa ini merupakan isomer dari propanol. Senyawa ini biasa disintesis dengan reaksi hidrasi propena dengan fotokatalis asam sulfat. Senyawa ini biasa digunakan sebagai pelarut, pembersih, pengawet maupun sebagai aditif pada bahan bakar.

Struktur senyawa 2-propanol juga lebih sederhana dibandingkan senyawa gula dan asam amino. Senyawa ini juga memiliki gugus hidroksil

pada atom karbon no2. Respon 2-propanol kemungkinan tidak berbeda jauh dengan respon etanol.



BAB III

METODE PENELITIAN

3.1 Alat dan Bahan

3.1.1 Alat

Peralatan yang digunakan adalah tabung reaksi, beaker glass, dan erlenmeyer, pipet ukur, pipet tetes, kabel listrik, kawat platina, dan lem kaca silane.

Peralatan analitis yang digunakan adalah reaktor UV dengan probe COD, potensiostat, komputer sebagai display, neraca analitik dan digital multimeter.

3.1.2 Bahan

Bahan yang digunakan antara lain titanium tetra isopropoksida (TTIP), timah klorida (SnCl_2), asam klorida (HCl), asam fluorida (HF), kalium hydrogen phtalat (KHP), asam nitrat (HNO_3), natrium nitrat (NaNO_3), kalium kromat ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$), asam sulfat (H_2SO_4), Fruktosa, Sukrosa, Alanin, asparagin, etano, 2-propanol, dan air demineral.

3.2 Prosedur Kerja

3.2.1 Sintesis Koloid Metode Sol-Gel

Sol TiO_2 disiapkan dengan mencampurkan TTIP, dan 1ml HNO_3 ke dalam 150 ml aquadest 15 ml. Kemudian campuran dipanaskan dan direfluks

pada suhu 90°C selama 3 hari. Lalu sisa-sisa gumpalan yang tidak terpeptisasi disaring.

3.2.2 Preparasi Inner Wall Conductive Glass Tube (IWCGT)

Dilarutkan 16,920 gram SnCl_2 ke dalam 5 ml HCl pekat lalu ditambahkan 0.4 ml HF ke dalam larutan tersebut selanjutnya diencerkan dengan metanol hingga 2ml. Larutan ini kemudian diteteskan ke dasar tabung sebanyak 0.1 ml. Lalu tabung dikalsinasi dalam suhu 400°C selama 1 jam. Setelah dingin tabung dipotong setinggi 3 cm dari mulut tabung.

3.2.4 Immobilisasi TiO_2

IWCGT yang telah disiapkan sebelumnya dipotong setinggi 3 cm lalu dicelupkan ke dalam koloid TiO_2 selama 2 menit kemudian dikeringkan pada suhu kamar. Lalu IWCGT dikalsinasi dalam tanur pada suhu 450°C selama 2 jam. Prosedur ini dilakukan selama 5 kali.

3.2.3 Preparasi Reaktor Ultra Violet (UV)

Reaktor yang dibuat berupa kotak kayu yang dilapisi aluminium foil pada bagian dalam, terdiri atas 10 lampu UV dengan daya 4 watt yang dipasang pada dua sisi reaktor. Kotak ini ditutup dengan tutup yang juga dilapisi aluminium foil.

3.2.4 Pembuatan *Probe Chemical Oxygen Demand*

Probe COD dibuat dengan menggunakan kuvet kuarsa yang tersusun atas tiga buah elektroda, yaitu :

1. Elektroda kerja TiO_2

Elektroda kerja terbuat dari IWCGT yang telah dilapisi TiO_2 pada sisi bawahnya. Ujung atas Elektroda yang tidak dilapisi TiO_2 dilingkarkan pelat tembaga dengan lem perak. IWCGT ini kemudian ditempel pada *slide glass* menggunakan lem kaca silane pada sisi bawahnya.

2. Elektroda *counter*

Elektroda *counter* terbuat dari kawat platina yang disusun dalam bentuk jaring kawat dengan ukuran 3x1 cm. Ujung atas kawat platina dimasukkan kedalam tabung gelas dengan tidak menyentuh elektroda kerja.

3. Elektroda referens Ag/AgCl

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

3.2.5 Pembuatan Larutan Uji

Larutan uji NaNO_3 1M dibuat dengan menimbang 21,2475 gram NaNO_3 dalam labu ukur 250 ml. Lalu, dibuat larutan uji NaNO_3 0.1 M dengan mengencerkan larutan induk NaNO_3 1M. Larutan ini digunakan untuk menyiapkan seluruh larutan uji.

Larutan KHP 1000ppm dibuat dengan mengencerkan 0.25 gram KHP ke dalam labu 250 ml. Dari larutan ini dipipet masing-masing, 1,2,3,4,5, dan 10 ml ke dalam labu 50 ml sehingga didapatkan larutan uji 20,40,60,80,100, dan 200 ppm KHP.

Larutan sukrosa 1000ppm dibuat dengan mengencerkan 0.25 gram sukrosa ke dalam labu 250 ml. Dari larutan ini dipipet masing-masing 1,2,3,4,5, dan 10 ml ke dalam labu 50 ml sehingga didapatkan larutan uji 20,40,60,80,100, dan 200 ppm sukrosa.

Larutan fruktosa 1000ppm dibuat dengan mengencerkan 0.25 gram fruktosa ke dalam labu 250 ml. Dari larutan ini dipipet masing-masing 1,2,3,4,5, dan 10 ml ke dalam labu 50 ml sehingga didapatkan larutan uji 20,40,60,80,100, dan 200 ppm fruktosa.

Larutan alanin 1000ppm dibuat dengan mengencerkan 0.25 gram alanin ke dalam labu 250 ml. Dari larutan ini dipipet masing-masing 1,2,3,4,5, dan 10 ml ke dalam labu 50 ml sehingga didapatkan larutan uji 20,40,60,80,100, dan 200 ppm alanin.

Larutan asparagin 1000ppm dibuat dengan mengencerkan 0.25 gram asparagin ke dalam labu 250 ml. Dari larutan ini dipipet masing-masing

1,2,3,4,5,dan 10 ml ke dalam labu 50 ml sehingga didapatkan larutan uji 20,40,60,80,100,dan 200 ppm asparagin.

Larutan etanol 1000ppm dibuat dengan mengencerkan 0.25 gram etanol ke dalam labu 250 ml. Dari larutan ini dipipet masing-masing 1,2,3,4,5,dan 10 ml ke dalam labu 50 ml sehingga didapatkan larutan uji 20,40,60,80,100,dan 200 ppm etanol.

Larutan 2-propanol 1000ppm dibuat dengan mengencerkan 0.25 gram 2-propanol ke dalam labu 250 ml. Dari larutan ini dipipet masing-masing 1,2,3,4,5,dan 10 ml ke dalam labu 50 ml sehingga didapatkan larutan uji 20,40,60,80,100,dan 200 ppm 2-propanol.

3.2.6 Pengukuran dengan Voltametri

Seluruh pengukuran dilakukan dengan sumber cahaya lampu UV 10 x 4W. Dengan Elektroda kerja SnO-F-TiO₂. dan Elektroda *counter* platina. Dan dengan Elektroda referens Ag/AgCl. Pengukuran dilakukan dengan larutan elektrolit NaNO₃ 0,1 M.

3.2.7 Pengukuran Respon *Photocurrent*

Respon diperoleh dengan pengukuran *Linier Sweeping Voltammetry* dari potensial -0.5-0.1 V dengan *scan rate* 0.5V/jam. Setiap akhir dari suatu seri pengukuran dilakukan pengukuran pada elektrolit. Pengukuran muatan, untuk setiap zat yang diuji dilakukan dengan *Multi Pulse Amperometri* dalam

keadaan lampu menyala dan padam. Respon linier diuji dengan seluruh jenis senyawa dengan variasi konsentrasi.

3.2.8 Penentuan *Chemical Oxygen Demand* (COD)

COD ditentukan dengan metode standar dengan sistem refluks tertutup dengan analisis titrimetri. Pertama erlenmeyer dicuci dengan H₂SO₄ 20% kemudian sampel sebanyak 2,5 ml dimasukkan ke dalam tabung erlenmeyer tersebut. Ke dalam erlenmeyer tersebut ditambahkan 20 ml larutan K₂Cr₂O₇ ±1N dan 0.04 gram HgSO₄. Kemudian, erlenmeyer tersebut ditambahkan 5 mililiter asam sulfat pekat dengan hati-hati sehingga asam berada pada dasar tabung. Lalu tabung ditutup dan diaduk sehingga larutan menjadi homogen. Kemudian larutan yang telah homogen ini direfluks dengan suhu 150°C selama 2 jam agar dikromat dapat mengoksidasi sampel organik secara sempurna setelah itu didinginkan dalam suhu kamar. Sisa reaksi dari K₂Cr₂O₇ dititrasi dengan FAS 0,1 M menggunakan 2-3 tetes ferroin. Titik ekuivalen terjadi setelah warna larutan berubah pertama menjadi hijau kebiruan hingga akhirnya menjadi coklat kemerahan. Perlakuan yang sama juga dilakukan pada blanko. Nilai COD dihitung dari :

$$\text{COD (O}_2 \text{ mg/L)} = \frac{(a - b) \times M \times 8000}{\text{ml.sampel}}$$

Selain dengan metode titrasi. Penentuan konsentrasi dikromat dapat dilakukan dengan metode fotometri dengan mengukur absorbansi Cr²⁺ pada panjang gelombang 440 nm.

BAB IV

HASIL DAN PEMBAHASAN

4.1 Preparasi Elektode Kerja

Elektroda kerja yang digunakan dalam penelitian ini adalah lapisan tipis titanium dioksida (TiO_2) yang direkatkan pada gelas penghantar (*conductive glass*). Hanya kristal titanium dioksida yang bersifat fotokatalitik, sedangkan bentuk amorfnya tidak dapat bersifat fotokatalitik. Maka dalam membangun sensor *Chemical Oxygen Demand* (COD) berbasis fotoelektrokatalisis diperlukan tehnik preparasi yang menjamin terbentuknya lapisan tipis kristal TiO_2 . Dalam penelitian ini TiO_2 disiapkan dengan merefluks titanium tetra isopropoksida (TTIP) dalam larutan air dengan asam nitrat pekat^{5,6,7}. Koloid sol-gel yang terbentuk akan dilapiskan sebagai elektroda kerja.

Elektroda dipreparasi sesuai dengan metode kerja yang disebutkan di dalam bab III. Pertama-tama disiapkan *Inner Wall Conduvtive Glass Tube* (IWCGT) dengan cara melapiskan lapisan timah oksida yang didoping dengan fluorin (SnO-F) pada dinding dalam tabung kaca¹⁴. Tujuan dari pelapisan ini adalah untuk mendapatkan tabung kaca yang mampu menghantarkan arus listrik sebagai pendukung lapisan TiO_2 yang akan berfungsi sebagai elektroda kerja.

Sesudah preparasi IWCGT, tabung gelas tersebut dilapisi dengan TiO_2 lalu dikalsinasi pada suhu 450°C selama 2 jam. Proses pelapisan ini

dilakukan sebanyak lima kali ^{5,6,7}. Proses pelapisan dan kalsinasi ini dapat menyebabkan perubahan hambatan sebelum dan sesudah pelapisan. Nilai hambatan sebelum dan sesudah pelapisan dapat dilihat pada Tabel 4.1.

Tabel 4.1 Nilai hambatan

No.	Lapisan	Hambatan (Ω)	
		Sebelum pelapisan TiO ₂	Sesudah pelapisan TiO ₂ dan kalsinasi
1.	Tabung gelas	<i>Over limit</i>	<i>Over limit</i>
2.	Lapisan SnO-F	20-80	40-150
3.	Lapisan SnO-F yang terlapis TiO ₂	-	300-500
4.	Lapisan TiO ₂	-	2500-3000

Dari Tabel 4.1 terlihat bahawa nilai awal hambatan lapisan SnO-F yang cukup beragam, Dalam pelapisan ini didapatkan nilai hambatan dari 20 Ω sampai 80 Ω . *Range* nilai hambatan menunjukkan sulitnya untuk mendapatkan tabung-tabung gelas yang sudah dilapisi SnO-F dengan nilai hambatan yang sama.

Nilai hambatan pada permukaan satu tabung gelas (yang sudah dilapiskan SnO-F) pun tidak seragam pada tiap sisinya. Ketidakteraturan nilai hambatan pada permukaan ini diakibatkan karena ketidakhomogenan

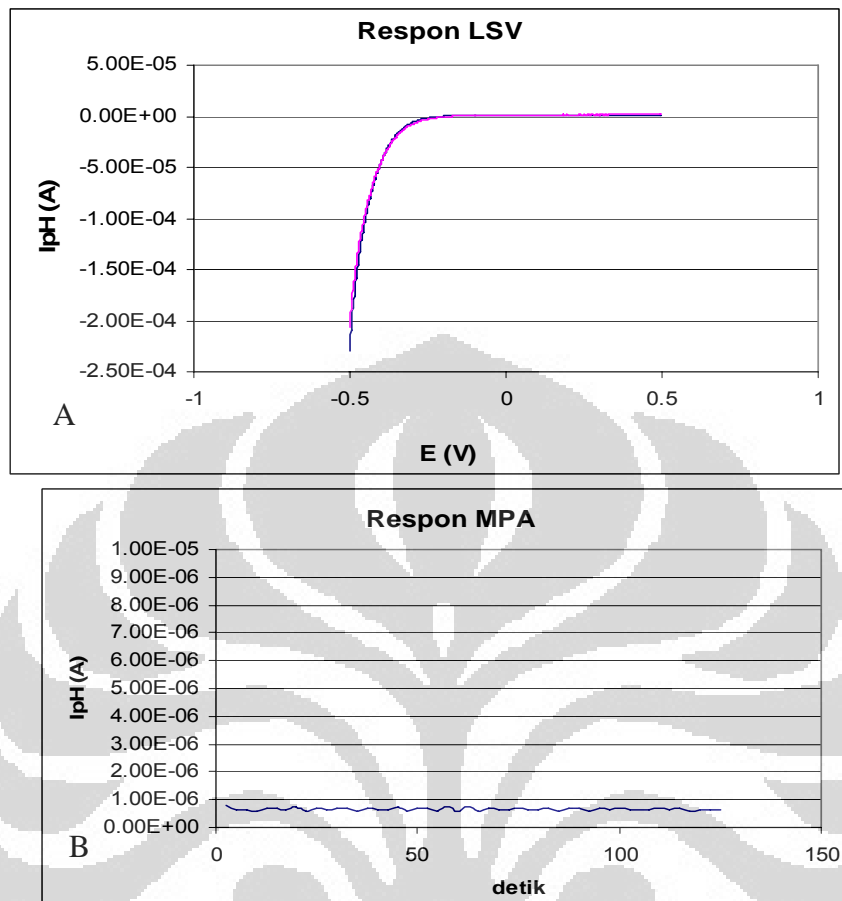
lapisan SnO-F yang terlapis pada permukaan. Ketidakhomogenan ini terjadi diakibatkan dari proses terbentuknya lapisan itu sendiri. Lapisan penghantar SnO-F yang terbentuk pada permukaan kaca melalui penguapan larutan SnCl₂/HF yang akan membentuk lapisan tipis SnO-F. Karena aliran uap tidak planar, mengakibatkan pelapisan pada permukaan kaca menjadi tidak merata, ada sisi permukaan kaca yang terlapis sangat tipis sementara di sisi lain terlapis cukup tebal.

Pembentukan lapisan tipis SnO-F pada lapisan kaca juga bergantung pada keragaman suhu dan tersedianya udara yang cukup untuk membentuk lapisan oksida logam. Bila udara yang kurang, maka lapisan SnO-F yang terbentuk akan buram (*opaque*). Lapisan yang buram ini akan mengganggu karena menghamburkan cahaya. Bila pemanasan tidak merata, lapisan SnO-F yang terlapis juga tidak rata dan menyebabkan harga hambatan mencapai ratusan ohm (pada bagian yang terlapis secara tipis). Untuk mendapatkan arus cahaya yang baik perlu diperoleh tabung yang jernih dan hambatan yang kecil.

Sesudah pelapisan TiO₂, karena mengalami berbagai macam proses mekanik (pemotongan kaca, pengasahan, dan kalsinasi) nilai hambatan SnO-F menjadi naik (hingga 40-150 Ω). Kenaikan hambatan terjadi karena adanya perubahan pada permukaan akibat proses mekanik yang menyebabkan adanya kecacatan pada permukaan SnO-F. Kecacatan pada permukaan inilah yang menyebabkan bertambahnya kenaikan nilai hambatan.

Sedangkan pada lapisan TiO_2 , diperoleh nilai hambatan yang mencapai ribuan ohm karena TiO_2 bukan konduktor tetapi merupakan semikonduktor. Bila hanya lapisan TiO_2 yang langsung diaplikasikan sebagai elektroda kerja, elektron akan sulit dipindahkan ke kontak eksternal. Karenanya agar elektron yang dihasilkan mudah mengalir dalam rangkaian, maka fotokatalis TiO_2 perlu dilapiskan pada lapisan berpenghantar (SnO-F).

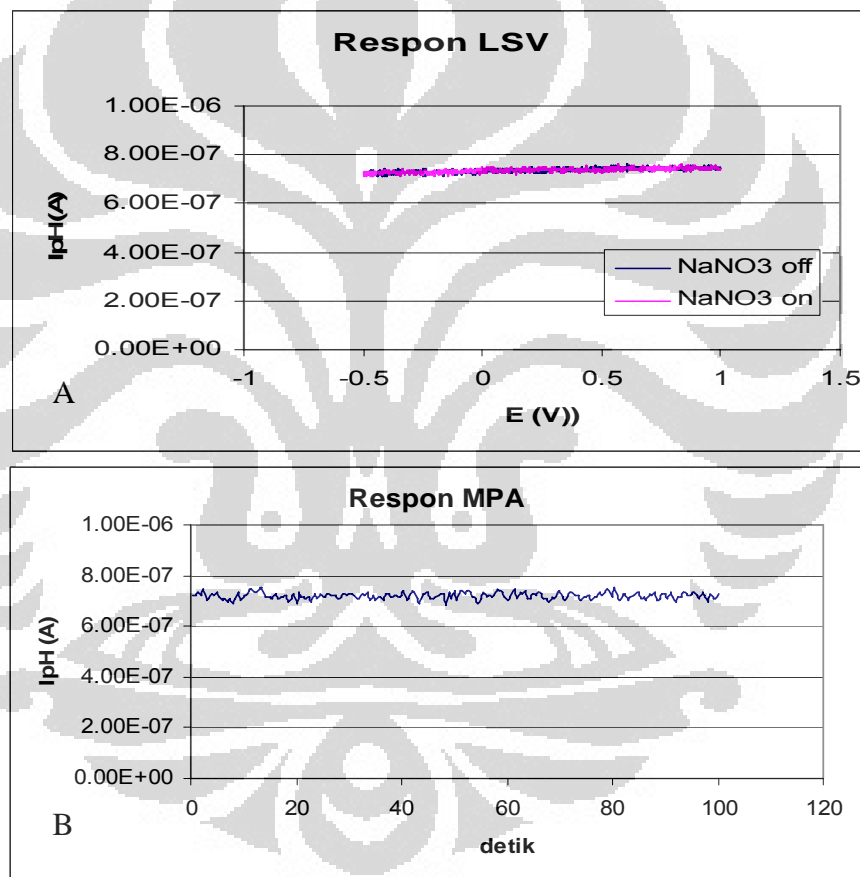
Bahan pendukung semestinya tidak memiliki sifat fotokatalisis, agar tidak mengganggu besaran arus cahaya yang akan diukur. Oleh karena itu terhadap bahan pendukung tersebut diuji prilakunya dalam sistem elektroda kerja yang akan digunakan.



Gambar 4.1 Respon lapisan SnO-F. (A) Respon *Linier Sweep Voltametri* (LSV), (B) Respon *Multi Pulse Amperometri* (MPA)

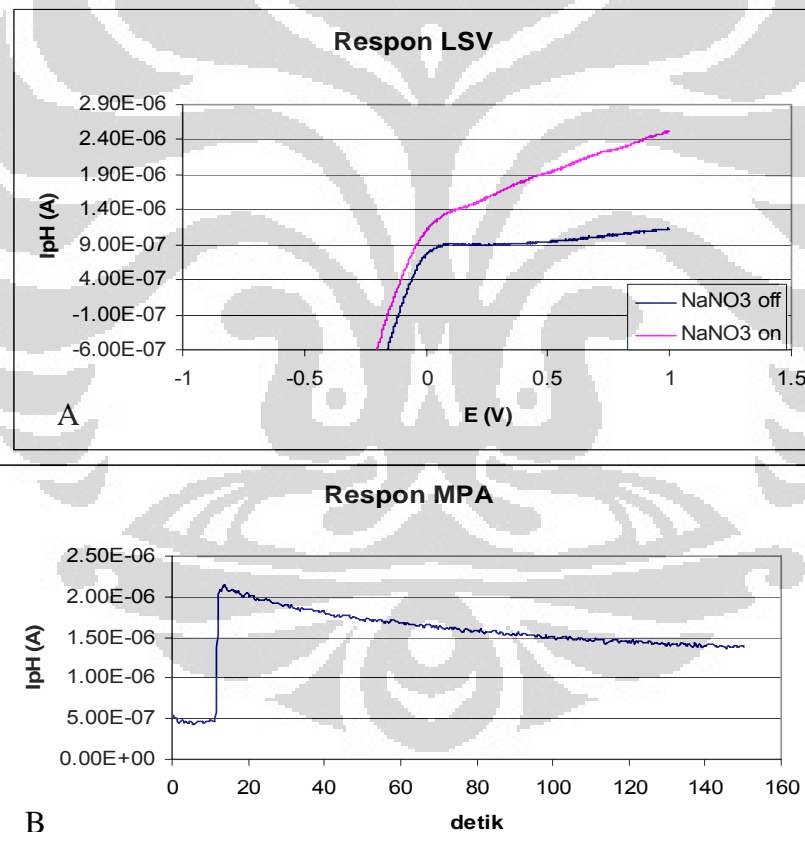
Apabila hanya digunakan konduktor saja sebagai elektroda kerja, arus yang timbul seperti ditunjukkan pada Gambar 4.1. Konduktor seperti SnO-F tidak menunjukkan adanya sifat fotokatalitik. Pengukuran arus ini dilakukan dengan LSV pada sampel NaNO_3 0.1 M dengan rentang beda potensial -0.5-0.5 V dan *scan rate* 10mV/s. Disini terlihat bahwa nilai arus saat lampu menyala tidak menunjukkan adanya kenaikan dibandingkan nilai arus ketika lampu mati. Demikian juga ketika diuji dengan *Multi Pulse Amperometri*

(MPA), sampel yang sama diberi bias potensial 0.1V dengan kondisi awal lampu mati, ketika lampu dinyalakan pada detik ke10 terlihat tidak adanya lonjakan *photocurrent*. Kedua pola arus terlihat pada gambar 4.1 membuktikan bahwa SnO-F tidak bersifat fotokatalis, sehingga penggunaannya sebagai material penghantar tidak akan mengganggu pengukuran *photocurrent* pada fotokatalisis TiO₂.



Gambar 4.2 Respon lapisan TiO₂, (A) Respon *Linier Sweep Voltametri* (LSV),
(B) Respon *Multi Pulse Amperometri* (MPA)

Ketika TiO_2 yang tidak dilapiskan pada material penghantar diuji dengan LSV (Gambar 4.2) terlihat tidak ada kenaikan arus saat lampu dinyalakan. Pola arus saat diuji dengan MPA juga tidak menunjukkan adanya lonjakan *photocurrent*. Harga arus yang terukur pada lapisan TiO_2 juga jauh lebih kecil (10^{-7} A) dibandingkan dengan lapisan SnO-F (10^{-6} A). Ketidakhadiran *photocurrent* terjadi karena *photocurrent* yang terbentuk sangat kecil dan arus ini harus melewati lapisan TiO_2 yang berhambatan besar, sehingga tidak terukur oleh potensiostat.



Gambar 4.3 Respon lapisan SnO-F yang sudah dilapiskan TiO_2 (A) Respon Linier Sweep Voltametri (LSV), (B) Respon Multi Pulse Amperometri (MPA).

Ketika diukur arus pada elektroda kerja berupa TiO_2 yang dilapiskan pada SnO-F (Gambar 4.3), terlihat adanya lonjakan *photocurrent*. Pada pengukuran secara LSV terlihat arus ketika lampu dinyalakan jauh lebih tinggi daripada ketika lampu mati. Demikian juga ketika diuji dengan MPA, saat lampu dinyalakan pada detik ke 10 terlihat adanya lonjakan *photocurrent*. Dibandingkan dengan elektroda TiO_2 tanpa SnO-F, sistem TiO_2 yang dilapiskan pada SnO-F *photocurrent* dapat muncul karena arus yang terbentuk akan diteruskan ke lapisan SnO-F sehingga dapat mengalir ke sistem eksternal pengukur arus.

4.2 Pendekatan Konseptual

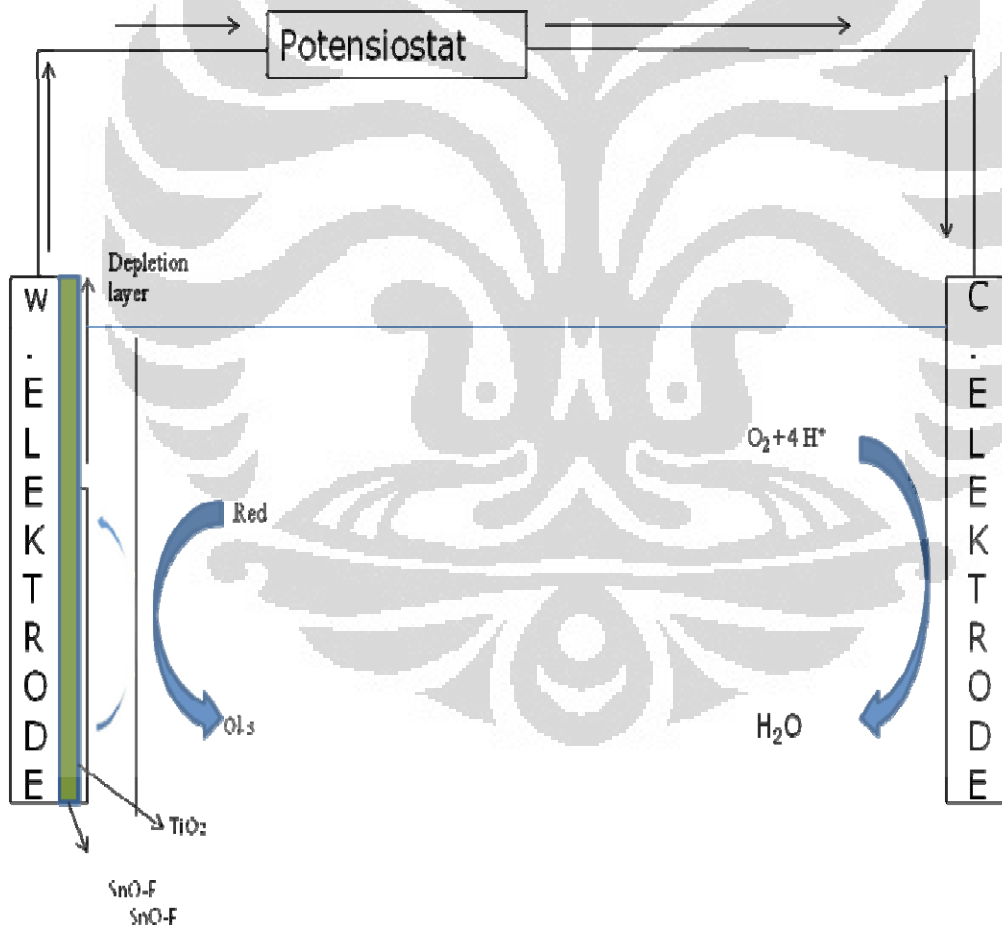
Semikonduktor TiO_2 memiliki sifat fotokatalis yang tidak dimiliki oleh bahan lain yang bersifat konduktor. Hal ini karena nilai *band gap* yang dimiliki bahan semi konduktor (0.5-5 eV) memungkinkan elektron pada pita valensi berpindah pada pita konduksi dan membentuk pasangan elektron dan *hole*. Pada bahan konduktor, pita valensi dan pita konduksi berhimpit sehingga umur dari *hole* (tempat yang ditinggalkan elektron) pendek. Pada semi konduktor, umur dari *hole* ini lebih lama karena adanya *gap*. Keberadaan *hole* inilah yang dapat membentuk radikal hidroksil dengan air, sementara elektron yang terbentuk mengalir ke sirkuit eksternal sebagai *photocurrent*.

Dalam sistem fotoelektrokimia (Gambar 4.4), ketika lampu masih mati. terjadi sistem kesetimbangan antara larutan dan permukaan fotokatalis. Dan akan terjadi adsorpsi senyawa organik pada permukaan fotokatalis. Setelah

lampu dinyalakan, mulailah terbentuk pasangan elektron dan *hole*.

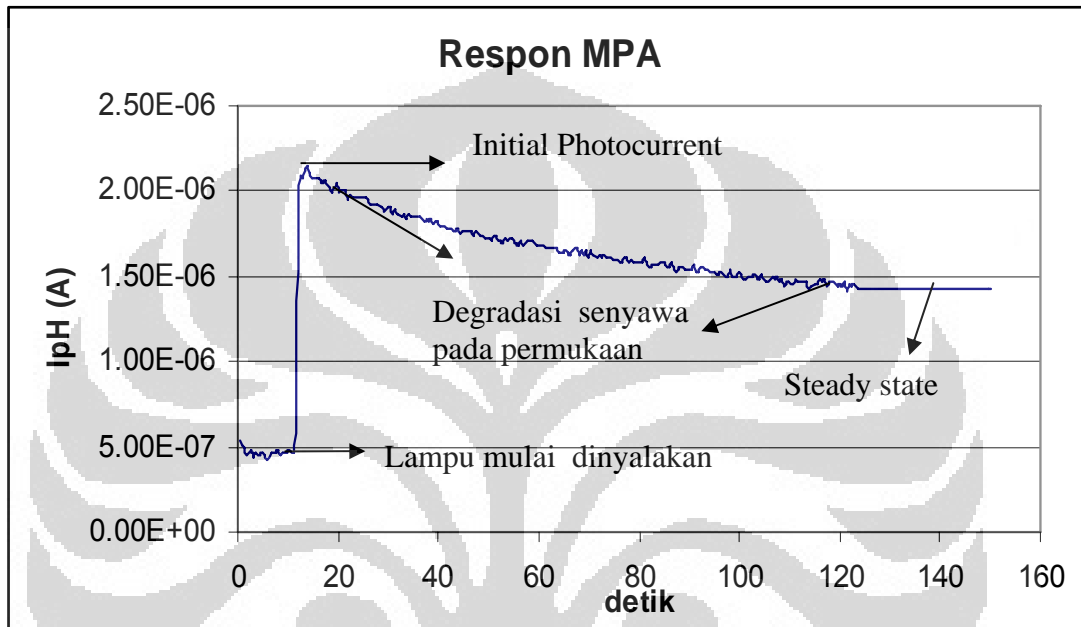
Selanjutnya senyawa organik pada permukaan teroksidasi baik oleh *hole* maupun oleh radikal hidroksil.

Elektron yang terbentuk akan mengalir dari lapisan fotokatalis menuju ke lapisan penghantar (SnO-F) dan akan dibawa oleh rangkaian menuju sistem potensiostat. Selanjutnya akan mengalir kembali ke elektode bantu (*counter electrode*). Dan pada saat yang sama juga terjadi reaksi oksidasi di sekitar permukaan elektroda akibat pembentukan *hole* dan radikal hidroksil.



Gambar 4.4 Skema reaksi pada permukaan fotokatalis TiO_2

Seluruh proses ini akan terukur melalui potensiostat. Respon yang muncul adalah adanya kenaikan arus. Ketika lampu mati, yang terukur adalah arus background dari keadaan awal larutan.



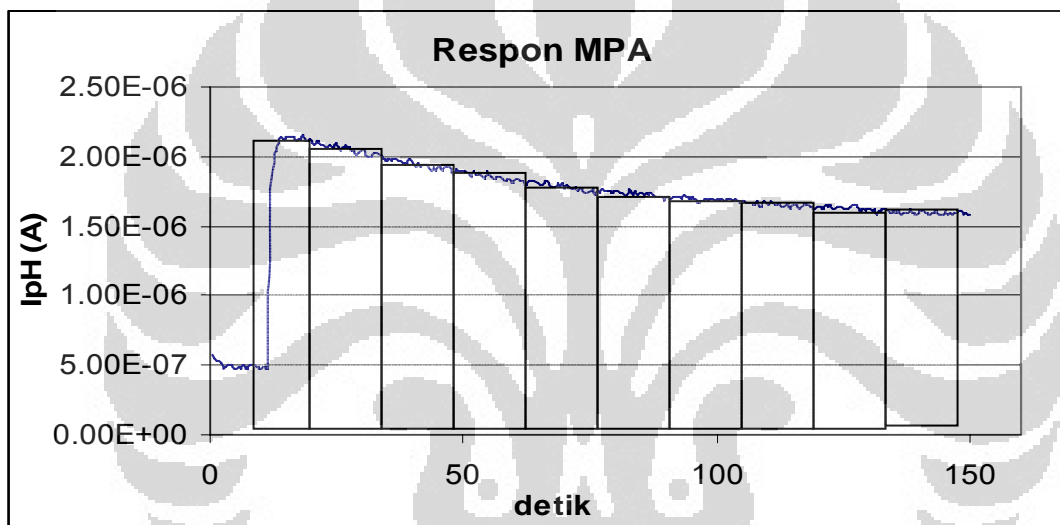
Gambar4.5 Respon Elektrofotokatalitik

Ketika lampu mulai dinyalakan terjadi reaksi pada permukaan elektroda dan elektron mulai mengalir, Pada Gambar 4.5 tampak terjadi lonjakan pada arus yang dikenal sebagai lonjakan arus cahaya (*Initial Photocurrent*). Lalu terjadi pengurangan konsentrasi senyawa pada permukaan fotokatalis yang ditandai dengan menurunnya *photocurrent*. Hingga akhirnya *photocurrent* menjadi mendatar saat mencapai fase *steady state*. Pada fase *steady state* terjadi kesetimbangan degradasi senyawa pada bagian permukaan dan difusi larutan.

Dari kurva MPA dapat ditentukan harga muatan dari luas kurva menggunakan persamaan berikut :

$$\frac{dq}{dt} = I$$

Muatan dihitung sebagai luas permukaan dibawah kurva. Pengukuran luas dibawah kurva dapat dilihat pada Gambar 4.6.



Gambar4.6 Penentuan luas kurva

luas dibawah kurva dihitung dari jumlah total luas masing-masing persegi tersebut. Sehingga luas kurva (nilai muatan) dapat ditentukan dengan persamaan dibawah ini.

$$Q = \sum (\text{width} \times (\text{Photocurrent}_1 + \text{Photocurrent}_2) : 2)$$

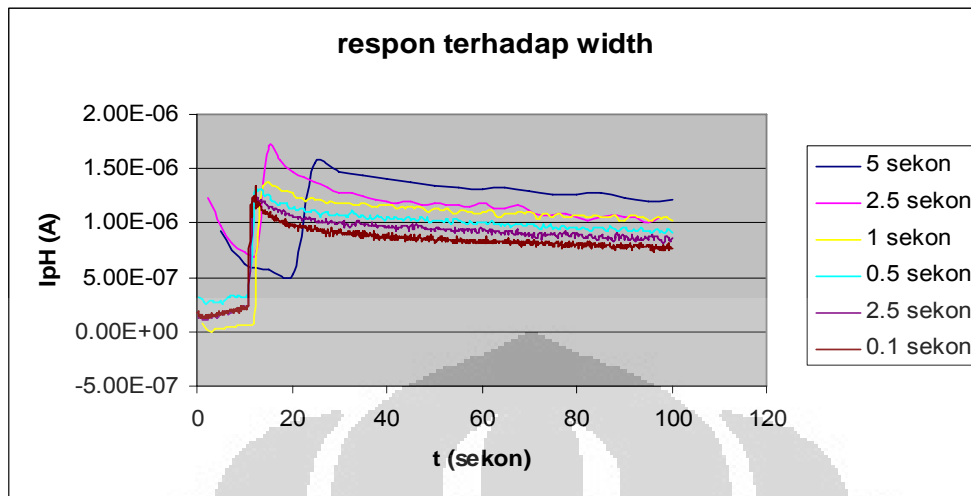
4.3 Respon Fotoelektrokimia pada Berbagai Senyawa

Pada penelitian ini, diukur arus cahaya yang timbul dari sistem fotoelektrokimia yang dikembangkan pada saat larutan uji mengandung beberapa senyawa organik . Berbeda dengan sistem terdahulu yang memakai ITO glass^{5,6,7}, sistem pada penelitian ini memakai IWCGT-SnO-F. Kelebihan sistem ini adalah cahaya dapat langsung terabsorb oleh lapisan TiO₂ tanpa terlebih dahulu melewati badan larutan, sehingga diharapkan memiliki respon yang lebih baik.

Sistem yang dikembangkan ini masih memiliki persoalan, yakni elektroda yang digunakan selama pengukuran cepat menjadi jenuh. Untuk mengatasinya sampel yang diukur ditambahkan dalam jumlah sedikit (0.02ml) ke dalam larutan blanko NaNO₃. Dengan cara ini diharapkan seluruh senyawa sampel habis terdegradasi.

Evolusi arus cahaya diukur dengan menggunakan potensiostat (secara MPA), dimana elektroda kerja diberi bias potensial tetap 0.1V, lebar pengukuran (*width*) 2detik, waktu running 100-150 detik. Pada awal pengukuran lampu UV dimatikan, dan baru dinyalakan pada detik ke 10.

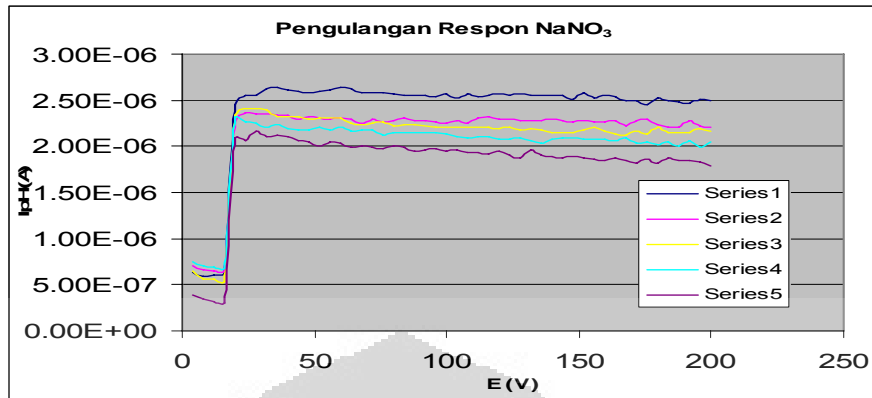
Beda potensial 0.1V digunakan berdasarkan percobaan sebelumnya^{5,6,7}. Sedangkan nilai *width* yang digunakan dipilih karena alasan kestabilan data. Hal ini dapat dilihat pada Gambar 4.7.



Gambar4.7 Respon arus terhadap berbagai variasi *width*

Saat nilai *width* yang rendah (0.1-1 detik) pada amperogram terlihat ada banyak noise yang muncul. Pada nilai *width* yang lebih tinggi, puncak dari kenaikan arus (*initial photocurrent*) akan bergeser cukup jauh, pergeseran puncak ini disebabkan karena pada potensiostat arus diukur secara diskret. Ketika lampu dinyalakan, pada permukaan fotokatalis terjadi reaksi tapi potensiostat sudah mencatat nilai arus, sehingga arus *photocurrent* yang muncul ditampilkan pada detik berikutnya.

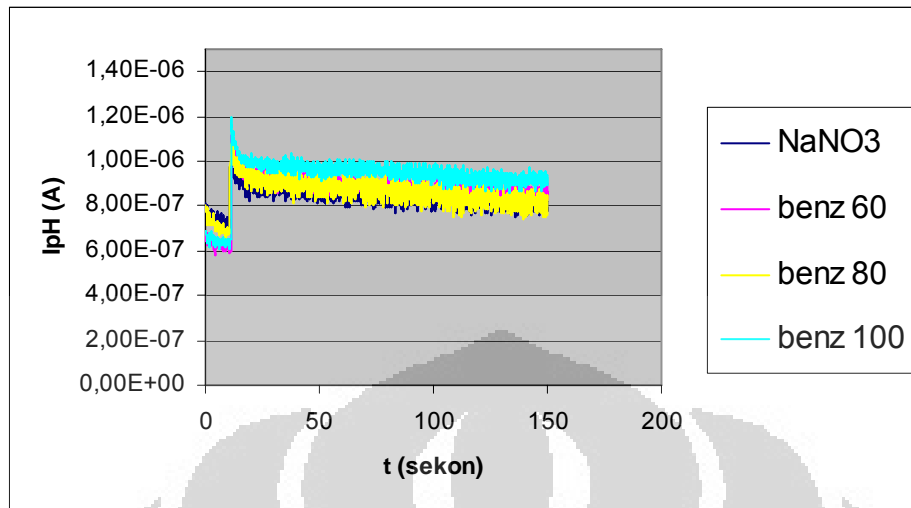
Waktu pengukuran dipilih antara 100-150 detik. Karena apabila digunakan waktu yang lebih lama elektroda yang terpapar sinar UV lebih lama akan menjadi panas dan menyebabkan penurunan arus akibat perubahan hambatan elektroda. Hal ini dapat dilihat pada Gambar 4.8.



Gambar 4.8 Perubahan respon arus NaNO_3 setelah beberapa kali pengukuran.

Dari Gambar 4.8 terlihat ada perubahan nilai arus pada pengulangan pengukuran. Meskipun perubahan hambatan kecil, tetapi pada sistem ini arus yang terukur sangat kecil (skala mikroampere). Perubahan sedikit dari nilai hambatan menjadi signifikan bagi hasil pengukuran.

Terhadap sampel diukur arus cahaya dengan meneteskan beberapa mililiter sampel ke dalam larutan blanko NaNO_3 . Hal ini untuk mencegah jenuhnya fotokatalis TiO_2 . Jenuhnya fotokatalis bisa tampak dari grafik yang saling menumpuk seperti pada pengukuran asam benzoat (benz) dari konsentrasi 60-100 ppm pada Gambar 4.9 berikut.

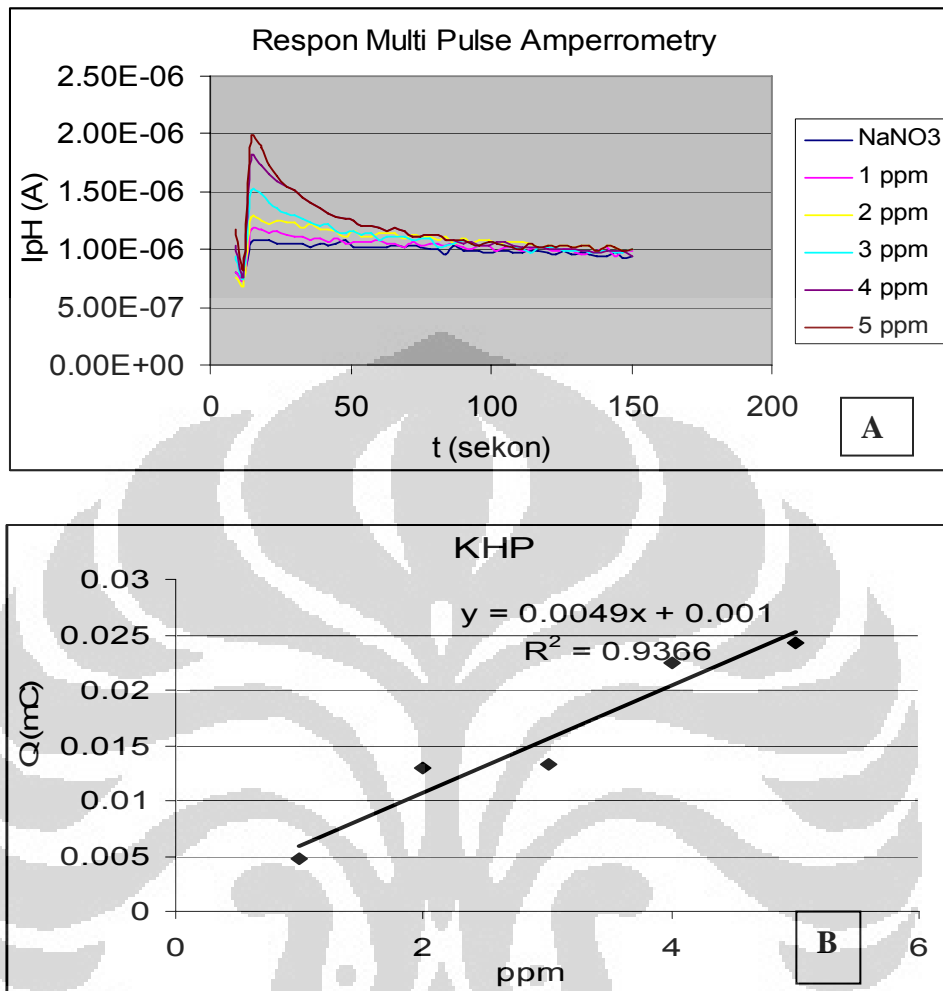


Gambar 4.9 Respon yang menumpuk

Penumpukan arus ini terjadi karena pada permukaan fotokatalis sudah penuh dengan analit maupun senyawa intermedietnya. Konsentrasi analit di permukaan ini tidak bisa dibersihkan hanya dengan pembilasan. Maka untuk mengurangi hal tersebut, senyawa sampel ditambah dalam jumlah kecil.

4.3.1 Respon terhadap *Kalium Hydrogen Phtalat* (KHP)

Sebelum memulai pengukuran arus cahaya pada beberapa senyawa organik, elektroda yang telah selesai dipreparasi diuji cobakan pada sampel *Kalium Hydrogen Phtalat* (KHP). KHP merupakan senyawa pembanding atau acuan yang digunakan dalam pengukuran COD.



Gambar 4.10 Respon dari KHP (A) respon pada MPA, (B) hubungan antara konsentrasi dengan muatan yang terukur.

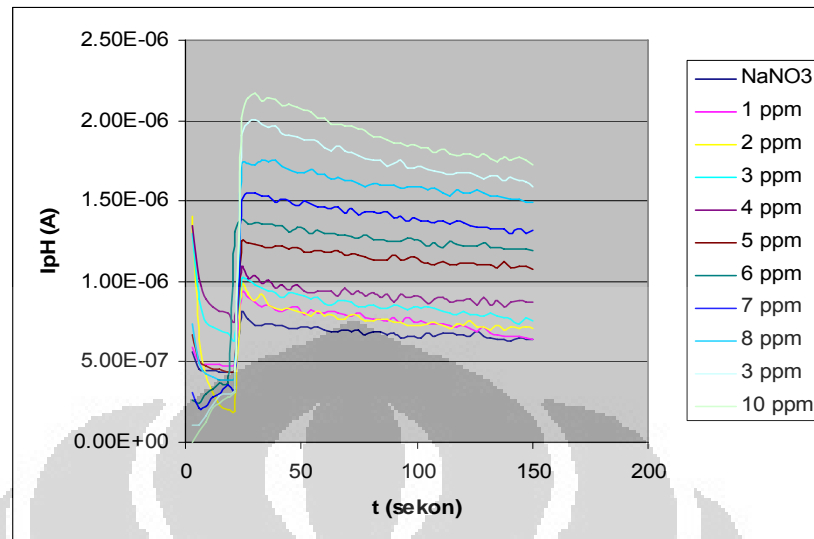
Dari hasil pengukuran, terlihat kenaikan *Initial Photocurrent* pada kenaikan konsentrasi KHP. Nilai muatan juga meningkat sebanding dengan kenaikan konsentrasi KHP. Respon MPA menunjukkan indikasi kuat bahwa senyawa ini terdegradasi cukup baik oleh fotokatalis. Hal ini dapat dijelaskan karena KHP merupakan adsorbat kuat¹ sehingga mudah teradsorpsi dan

terdegradasi pada permukaan fotokatalis. Pada akhir pengukuran arus pada sampel, terlihat arus KHP berhimpit dengan arus blanko elektrolit NaNO_3 yang mengindikasikan bahwa KHP telah habis terdegradasi.

Dari respon senyawa KHP menunjukkan bahwa sistem fotoelektrokatalisis yang dibuat dapat mendegradasi senyawa KHP dengan baik. Kondisi pengukuran yang dirancang tidak memberikan masalah pada pengukuran KHP. Selanjutnya sistem fotoelektrokatalisis ini dapat digunakan untuk mengukur respon senyawa model berikutnya yang berupa senyawa gula, asam amino, dan alkohol.

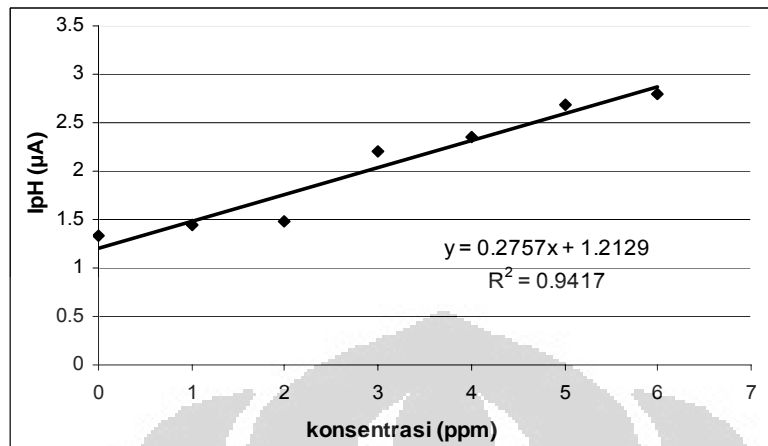
4.3.2 Respon terhadap Fruktosa dan Sukrosa

Fruktosa merupakan senyawa gula golongan polihidroksi keton. Senyawa ini memiliki banyak gugus hidroksi (OH) yang memiliki aktivitas adsorpsi yang baik pada permukaan TiO_2 sehingga diharapkan senyawa ini dapat terdegradasi dengan baik.



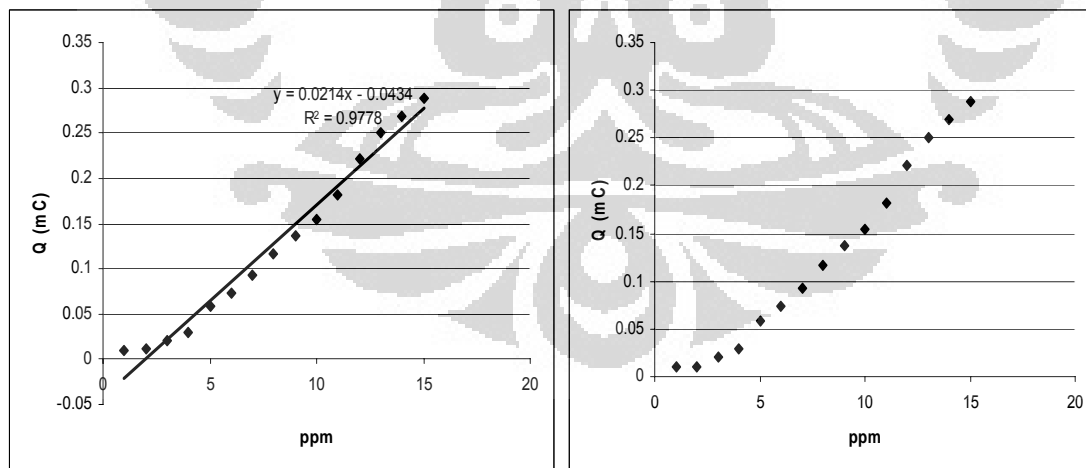
Gambar 4.11 Respon Multi Pulse Amperometry pada Fruktosa

Dari Gambar 4.11 memperlihatkan penurunan arus fruktosa tidak setajam pada KHP. Arus akhir pengukuran juga tidak berhimpit dengan arus blanko elektrolit pada konsentrasi di atas 3 ppm. Pengamatan ini mengindikasikan bahwa dalam sistem ini fruktosa tidak dapat terdegradasi sempurna dalam rentang waktu yang diamati. Namun demikian, arus nilai *initial photocurrent* tetap cenderung naik sebanding konsentrasi dan menunjukkan linieritas yang baik.



Gambar 4.12 Plot *photocurrent* terhadap konsentrasi pada fruktosa

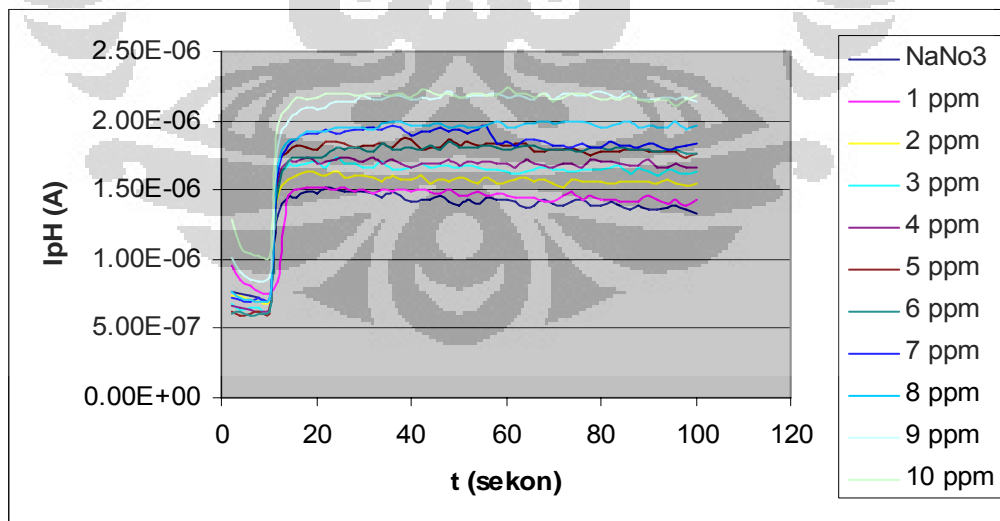
Dari Gambar 4.12 terlihat kenaikan arus yang sebanding dengan kenaikan konsentrasi. Linieritas arus mulai diamati pada konsentrasi diatas 3 ppm. Hal ini dikarenakan fruktosa merupakan adsorbat lemah^{1,2}, sehingga pada konsentrasi rendah aktivitasnya sangat kecil.



Gambar 4.13 Respon muatan pengukuran Fruktosa

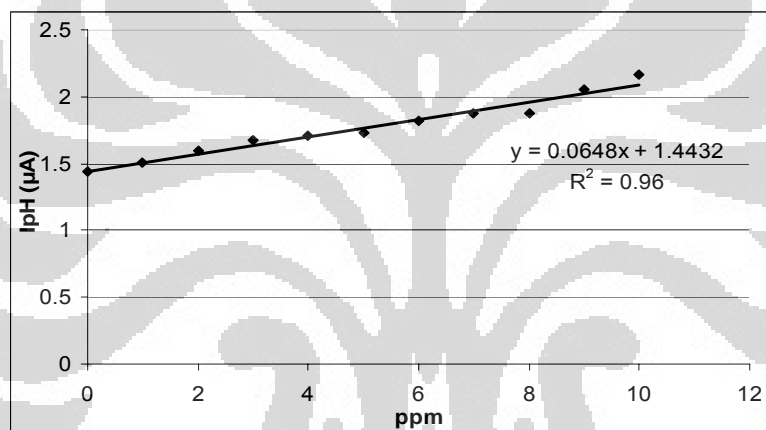
Muatan(Q) fruktosa juga menunjukkan kenaikan sejalan dengan kenaikan konsentrasi fruktosa. Dari Gambar 4.13, terlihat nilai arus cahaya bertambah secara linier terhadap kenaikan konsentrasi, tetapi pada Gambar 4.14 terlihat hubungan antara muatan (Q) terhadap konsentrasi bentuk kurvanya agak menyerupai huruf S. Muatan baru meningkat secara linier pada konsentrasi 5-12 ppm. Sedangkan dibawah *range* konsentrasi itu grafik agak mendatar, dan diatas *range* konsentrasi tersebut elektoda mulai jenuh dengan fruktosa.

Selanjutnya diukur senyawa gula yang lain yaitu sukrosa. Sukrosa merupakan disakarida yang terdiri dari satu molekul glukosa, dan satu molekul fruktosa. Sama seperti fruktosa, senyawa ini juga memiliki banyak gugus hidroksi (OH). Senyawa ini memiliki nilai n lebih besar dari fruktosa (sebesar 48, sedangkan fruktosa 24).



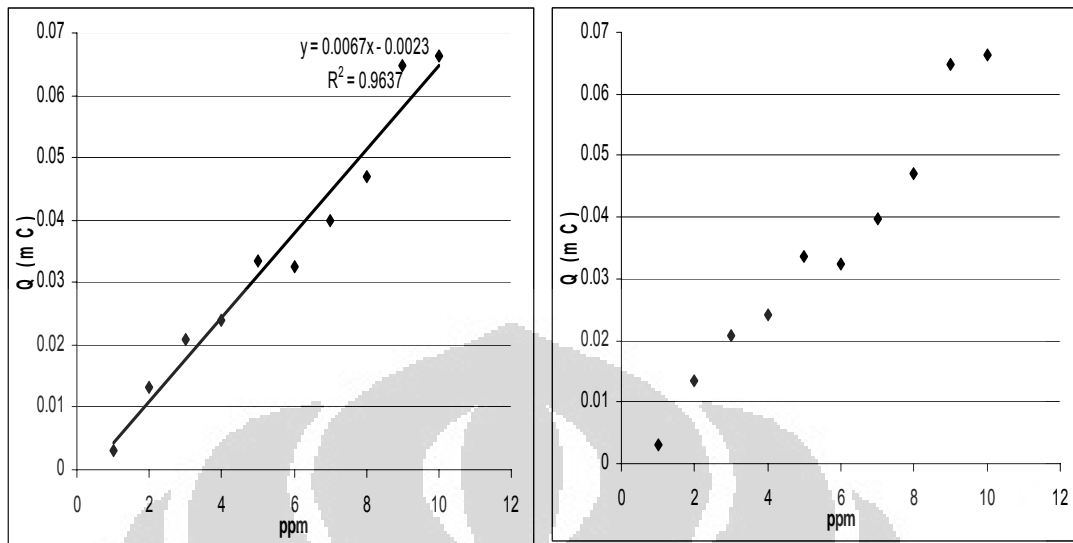
Gambar 4.14 Respon Multi Pulse Amperometry pada sukrosa

Dari Gambar 4.14 terlihat bahwa *photocurrent* yang terukur mendatar, terlebih pada konsentrasi sukrosa yang besar. Kemungkinan senyawa ini sukar terdegradasi (kinetika reaksinya lambat) oleh fotokatalis TiO₂ sehingga penurunan *photocurrent* tidak terjadi. Hal ini dapat disebabkan karena senyawa ini memiliki struktur yang lebih besar daripada fruktosa dan KHP. Kemungkinan juga telah terjadi penjenuhan pada permukaan elektroda akibat pengukuran secara kontinu pada elektroda yang sama.



Gambar 4.15 Plot *photocurrent* terhadap konsentrasi pada sukrosa

Dari Gambar 4.15 terlihat kenaikan arus yang cukup linier, tetapi dengan *slope* yang tidak tajam. Hal ini terjadi karena sukrosa merupakan adsorbat lemah^{1,2}, dan memiliki ukuran yang lebih besar daripada fruktosa. Kenaikan Photocurrent yang landai terjadi karena ketertarikan senyawa tersebut untuk menangkap *photohole*¹⁶ pada permukaan elektroda sehingga peningkatan arus yang diberikan menjadi lebih kecil.



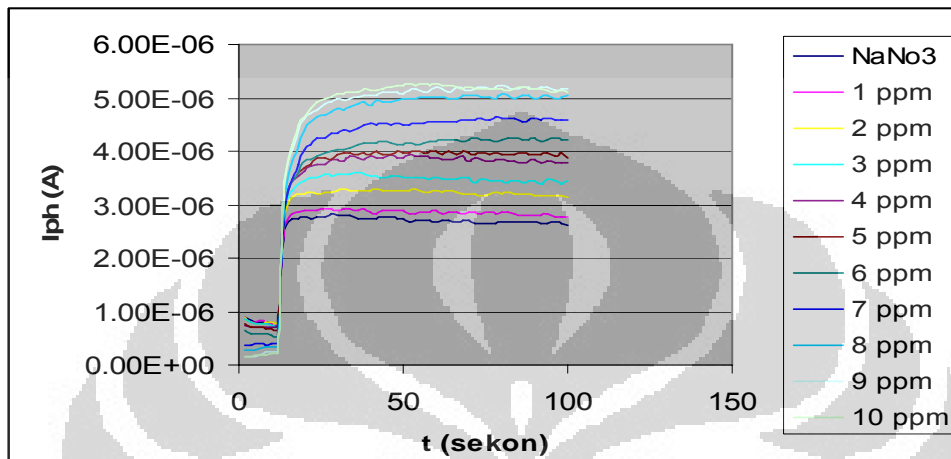
Gambar 4.16 Respon muatan pada sukrosa

Dari Gambar 4.16 terlihat grafik mulai berkurang linieritasnya pada konsentrasi diatas 4 ppm. Meskipun muatan meningkat sebanding dengan konsentrasi. Tetapi dapat dicurigai terjadinya peningkatan nilai muatan merupakan akumulasi muatan pada molekul yang menempel pada permukaan. Hal ini dapat dideskripsikan sebagai berikut, senyawa sukrosa (dan senyawa intermedietnya) masih terjebak di permukaan dan tidak dapat hilang oleh pembilasan. Kemudian saat pengukuran sampel baru berikutnya, arus yang terukur merupakan akumulasi sisa senyawa sebelumnya dan senyawa pada sampel baru tersebut.

4.3.3 Respon terhadap Asparagin dan Alanin

Senyawa amino memiliki struktur yang lebih rumit daripada senyawa gula. Senyawa asam amino memiliki dua gugus (amino dan karboksilat) dan

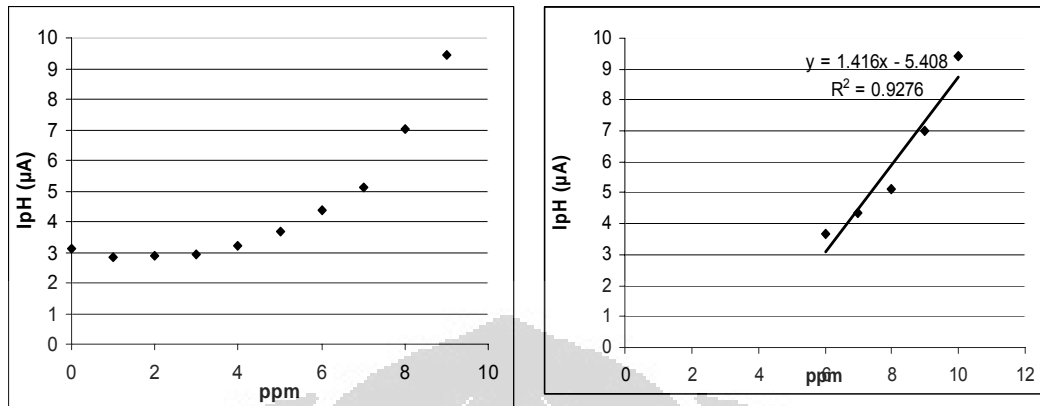
sebuah rantai cabang. Gugus Karboksilat memiliki aktivitas yang baik pada fotokatalis TiO_2 karena bersifat sebagai nukleofil yang dapat menangkap *photohole*¹⁷.



Gambar 4.17 Respon Multi Pulse Amperometry pada Asparagin

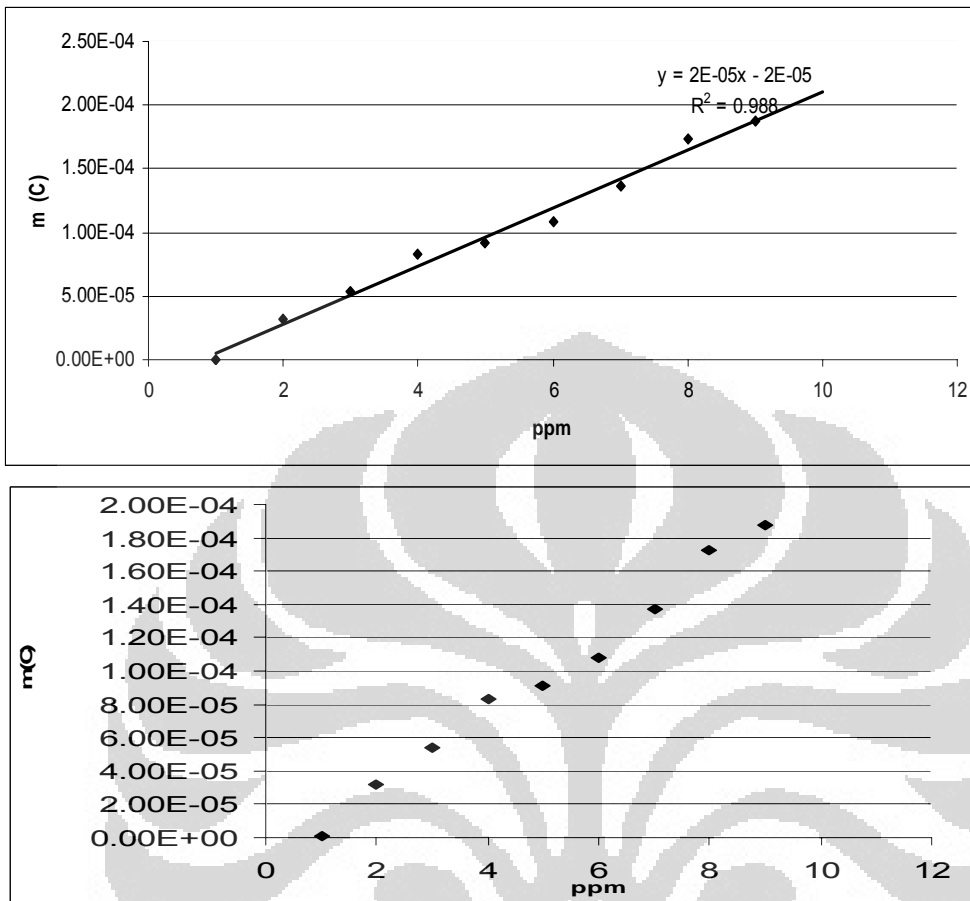
Respon MPA yang didapat menunjukkan bahwa senyawa ini kurang teradsorpsi dengan baik pada konsentrasi yang rendah. Hal ini dapat dilihat pada Gambar 4.17. dimana kurva *photocurrent* mendatar pada konsentrasi dibawah 4 ppm.

Meskipun demikian, hubungan antara nilai muatan dengan konsentrasi masih linier. Sama seperti sukrosa, kemungkinan senyawa asparagin memiliki kinetika yang lambat karena rantai cabang yang dimilikinya panjang.



Gambar 4.18 Plot *photocurrent* terhadap konsentrasi pada Asparagin

Gambar 4.18 memperlihatkan pola arus cahaya terhadap keberadaan asparagin yang menunjukkan sifatnya sebagai adsorbat yang lemah¹⁶. Pada konsentrasi yang rendah harga Photocurrent membentuk kurva mendatar sedangkan pada konsentrasi yang lebih tinggi terlihat adanya kenaikan pada respon Photocurrent. Photocurrent mulai naik secara drastis pada konsentrasi diatas 6 ppm.

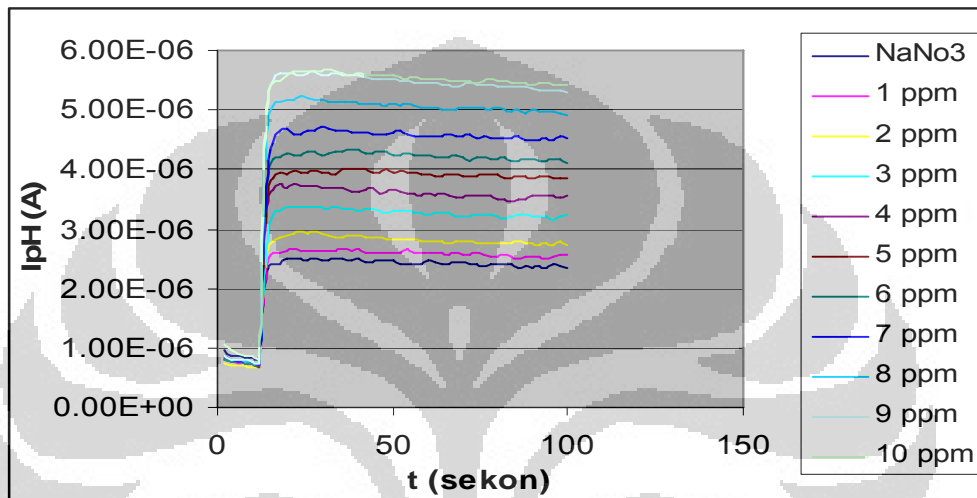


Gambar 4.19 respon muatan asparagin.

Gambar 4.19 memperlihatkan linieritas hubungan antara muatan terhadap konsentrasi terjadi pada konsentrasi asparagin yang rendah (di bawah 4ppm). Pada konsentrasi tinggi, tidak lagi linier, hal ini mengindikasikan senyawa ini sukar terdegradasi.

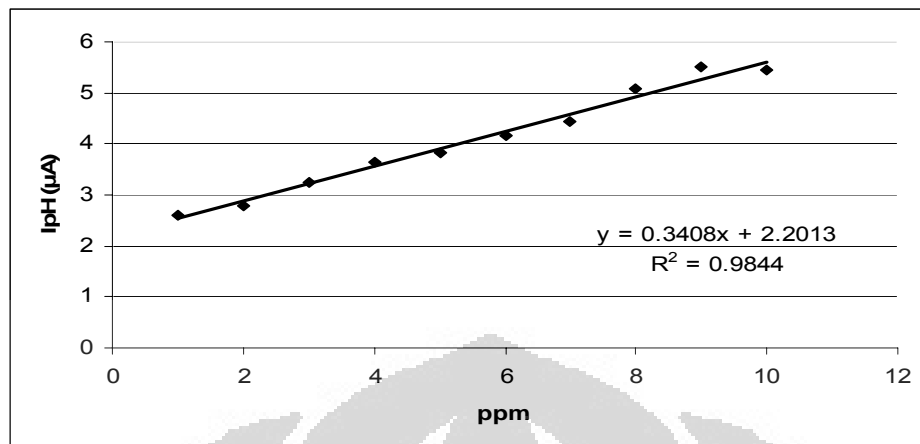
Asparagin sukar terdegradasi karena memiliki rantai cabang yang panjang. Dibandingkan dengan gula (yang memiliki banyak gugus hidroksi) asparagin hanya memiliki satu gugus karboksilat yang dapat berinteraksi dengan baik pada katalis TiO_2 karena struktur yang dimilikinya, asparagin

sukar teradsorpsi dengan baik pada permukaan katalis TiO_2 yang mengakibatkan senyawa pada konsentrasi yang lebih tinggi tidak menunjukkan kenaikan yang linier.



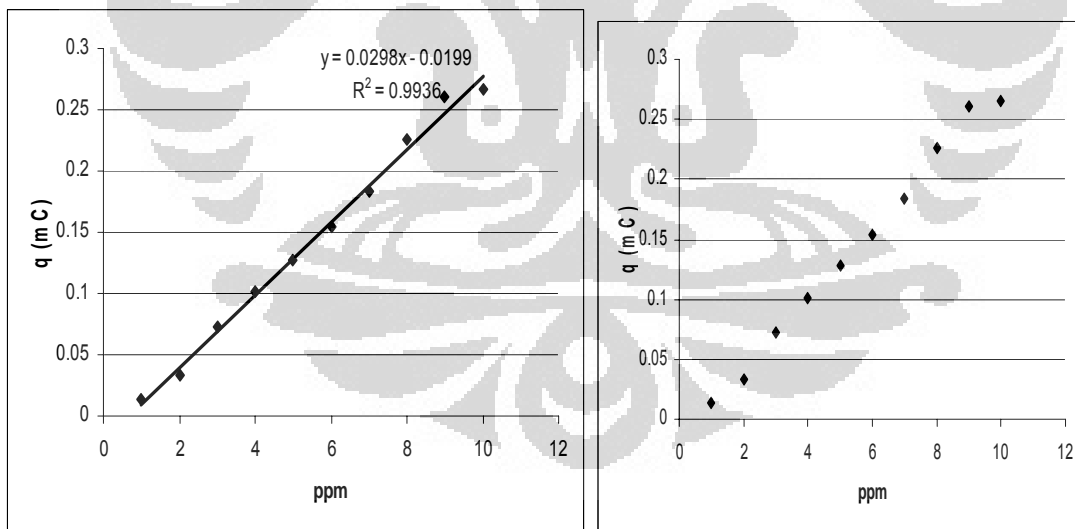
Gambar 4.20 Respon Multi Pulse Amperometry pada alanin

Selanjutnya diukur arus cahaya pada alanin yang masih termasuk adsorbat kuat¹⁶, alanin memiliki rantai cabang yang lebih sederhana dibandingkan asparagin sehingga menyebabkan alanin lebih mudah terdegradasi oleh katalis dibandingkan asparagin. Dari Gambar 4.20 *photocurrent* pada alanin menurun lebih tajam dibandingkan asparagin.



Gambar 4.21 Plot *photocurrent* terhadap konsentrasi pada alanin

Dari Gambar 4.21 terlihat bahwa Photocurrent yang terukur naik secara linier terhadap konsentrasi senyawa, bahkan pada konsentrasi alanin yang lebih rendah.

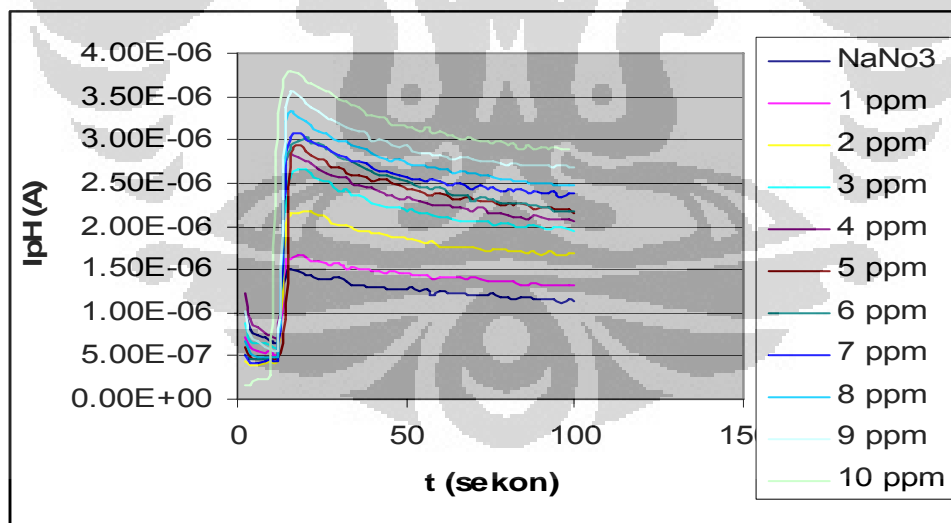


Gambar 4.22 Respon muatan Alanin

Pada Gambar 4.22 menunjukkan nilai muatan dengan keberadaan alanin naik secara linier terhadap konsentrasi. Linieritas ini terjadi pada daerah konsentrasi yang lebih lebar (0-9 ppm) dibandingkan senyawa yang lain. Tetapi pada penurunan photocurrent yang kurang tajam dan tidak kembalinya photocurrent ke arus blanko menunjukkan bahwa senyawa ini terdegradasi kurang sempurna.

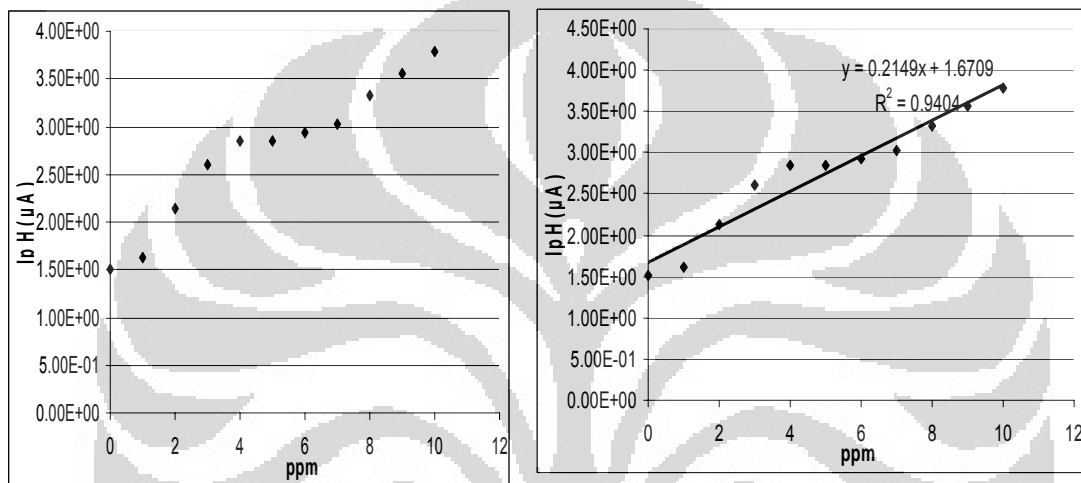
4.3.4 Respon Terhadap Etanol dan 2-propanol

Alkohol merupakan senyawa yang paling sederhana dari seluruh sampel pada penelitian ini. Senyawa ini memiliki Mr (massa molekul relatif) dan nilai n (jumlah elektron yang dilepaskan ketika senyawa dioksidasi) yang kecil sehingga akan didapatkan harga arus yang lebih kecil.



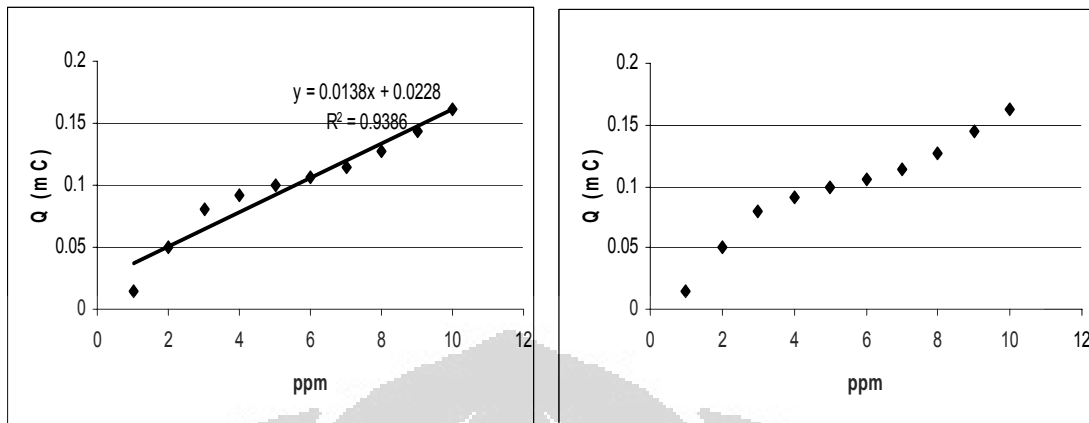
Gambar 4.23 Respon Multi Pulse Amperometry pada etanol

Evolusi arus cahaya pada keberadaan etanol, menunjukkan penurunan arus yang cukup tajam dibandingkan senyawa asam amino maupun gula. Penurunan ini terjadi akibat strukturnya yang lebih sederhana sehingga memungkinkan senyawa yang terdegradasi secara lebih mudah oleh katalis TiO_2 .



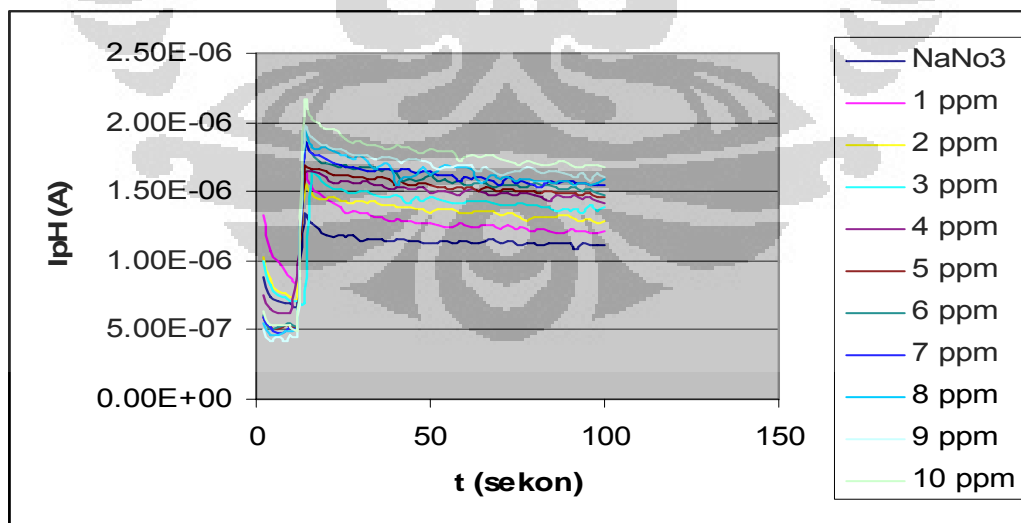
Gambar 4.24 Plot *photocurrent* terhadap konsentrasi pada etanol

Pada Gambar 4.24 terlihat bentuk peralihan nilai slope pada range 4 sampai 6 ppm. Etanol memberikan linieritas pada konsentrasi rendah dibawah 4 dan konsentrasi tinggi di atas 8 ppm.



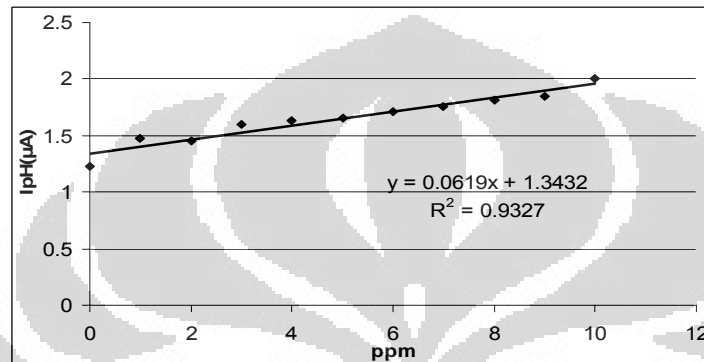
Gambar 4.25 Hubungan antara nilai muatan dan konsentrasi etanol

Pada keberadaan etanol, dinamika nilai muatan memiliki bentuk yang sama dengan *photocurrent*. Dari Gambar 4.25 terlihat peralihan nilai slope pada range 4 sampai 6 ppm. Etanol tergolong adsorbat kuat¹⁶ sehingga kemungkinan pada konsentrasi mendekati 5 ppm mulai terjadi penjenuhan pada permukaan elektroda.

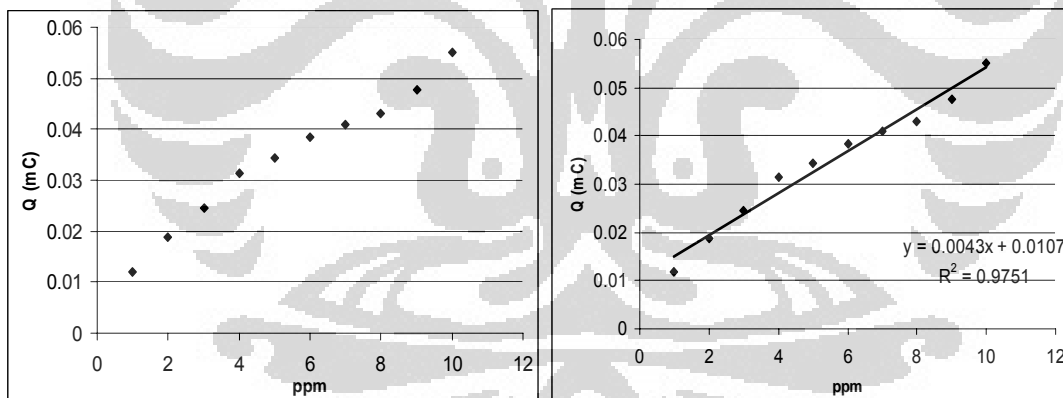


Gambar 4.26 Respon Multi Pulse Amperometry pada 2 propanol

Gambar 4.26 menunjukkan penurunan *photocurrent* pada senyawa 2-propanol yang cukup tajam sama seperti etanol. Pada respon MPA ini terlihat adanya penumpukan pada konsentrasi 4-9 ppm.



Gambar 4.27 Plot *photocurrent* terhadap konsentrasi pada 2-propanol



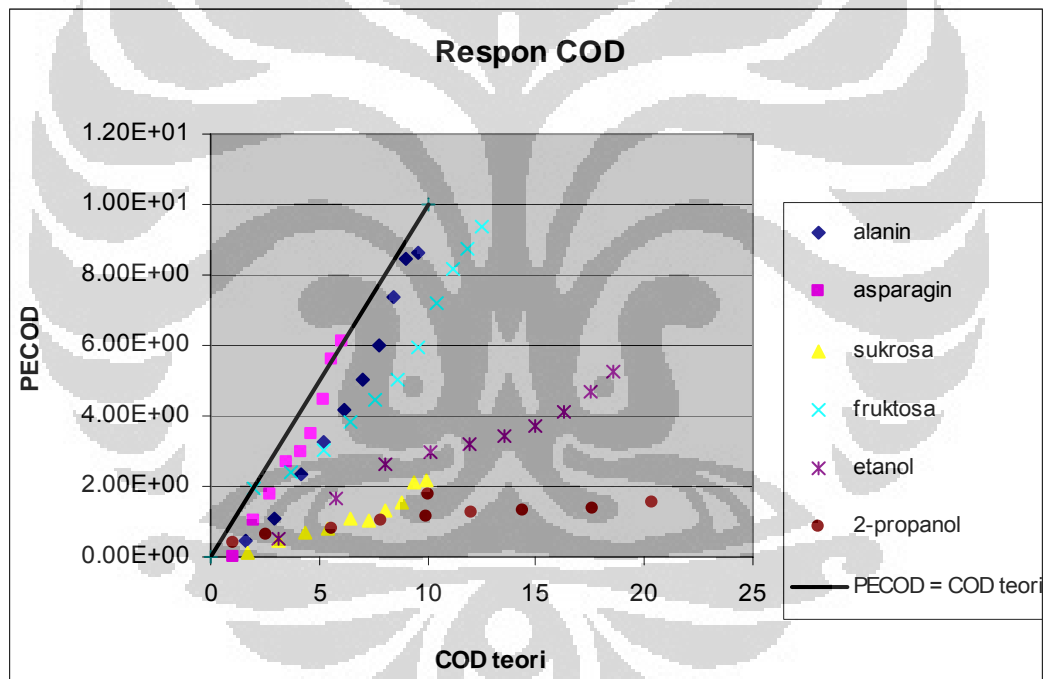
Gambar 4.28 Hubungan nilai muatan terhadap konsentrasi 2-propanol

Meskipun pada MPA tampak adanya profile arus cahaya yang bertumpuk, namun pada Gambar 4.27 dan 4.28 terlihat linieritas kenaikan IpH dan muatan terhadap konsentrasi. Degradasi senyawa 2-propanol

memberikan penurunan arus yang cukup tajam sama seperti etanol karena senyawa ini memiliki struktur yang sederhana.

4.4 Respon *Chemical Oxygen Demand*

Dari nilai muatan yang diperoleh selanjutnya ditentukan nilai COD. COD yang didapatkan sebagai nilai *Photoelectrocatalytic Chemical Oxygen Demand* (PECOD). Nilai PECOD ini lalu dibandingkan dengan nilai COD teoritis masing-masing sampel.



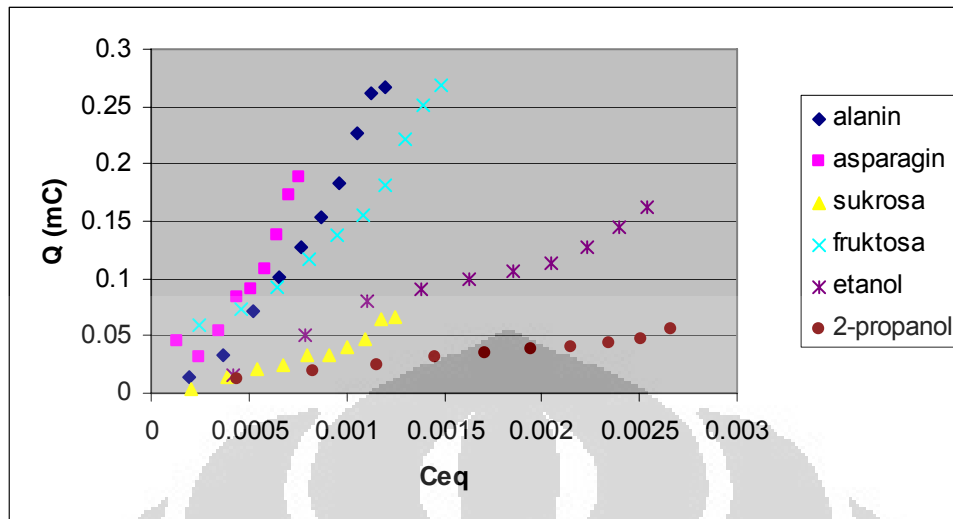
Gambar 4.29 Respon PECOD terhadap nilai COD teoritis

Pada gambar 4.29 terlihat slope nilai PECOD asparagin, alanin, dan fruktosa yang saling berdekatan dengan nilai COD teoritis. Sedangkan slope senyawa lainnya masih di bawah nilai COD teoritis. Hal ini disebabkan

karena degradasi senyawa sampel yang kurang sempurna sehingga nilai PECOD yang terukur tidak menggambarkan seluruh konsentrasi senyawa organik yang diukur.

Nilai PECOD dihitung dari *photocurrent* yang terukur selama proses degradasi senyawa sampel. Besarnya arus sampel tersebut dipengaruhi oleh kemampuan senyawa organik untuk teradsorpsi dan menangkap *photohole* pada permukaan fotokatalis. Semakin kuat adsorpsi senyawa tersebut dan semakin mudah menangkap *photohole* maka, senyawa ini akan terdegradasi sempurna dan nilai PECOD akan mendekati nilai COD teori.

Gambar 4.29 mengindikasikan ketidakmampuan sistem sensor COD untuk mendegradasi seluruh senyawa sampel selama waktu pengukuran (100 detik). Kemampuan senyawa untuk didegradasi tergantung dari kemampuan adsorpsi dan kemampuan senyawa menangkap *photohole*. Tapi, kemampuan adsorpsi dan kemampuan menangkap *photohole* merupakan sifat intrinsik senyawa dan sifat tersebut sulit diubah. Maka agar senyawa terdegradasi sempurna, sistem sel fotoelektrokimia untuk penentuan COD harus dikembangkan lebih baik. Pengembangan tersebut dapat berupa sistem yang menggunakan beberapa mikroliter sampel (seperti pada sistem sensor COD Jiang^{1,2}) sehingga senyawa lebih cepat habis terdegradasi.

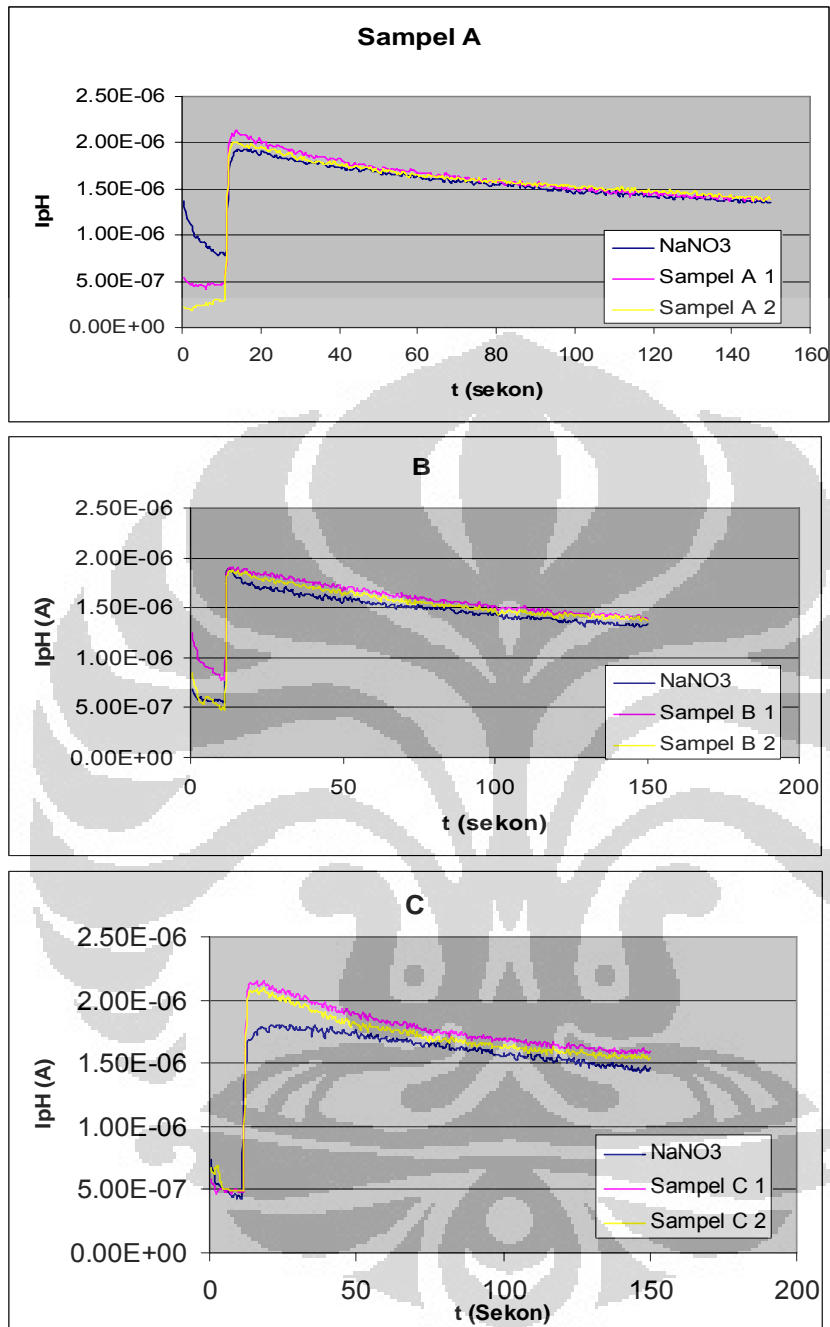


Gambar 4.29 nilai C_{eq} terhadap Q .

Secara teori, nilai C_{eq} terhadap Q mengumpul sebagai satu garis terhadap berbagai sampel senyawa. Dari Gambar 4.29 terlihat ada dua kelompok senyawa. Kelompok pertama (alanin, asparagin, fruktosa) memiliki slope yang lebih tajam dibandingkan kelompok kedua (etanol, 2-propanol, sukrosa). Gambar 4.29 mengindikasikan kelompok pertama teradsorpsi lebih baik dibandingkan kelompok kedua (dari harga Q senyawa tersebut). Sukrosa memberikan respon yang lebih lemah karena sukrosa merupakan adsorbat lemah dan memiliki struktur yang lebih kompleks (dalam air sukrosa membentuk dimer cincin furanosa-piranosa) yang menyebabkannya sukar terdegradasi oleh sistem.

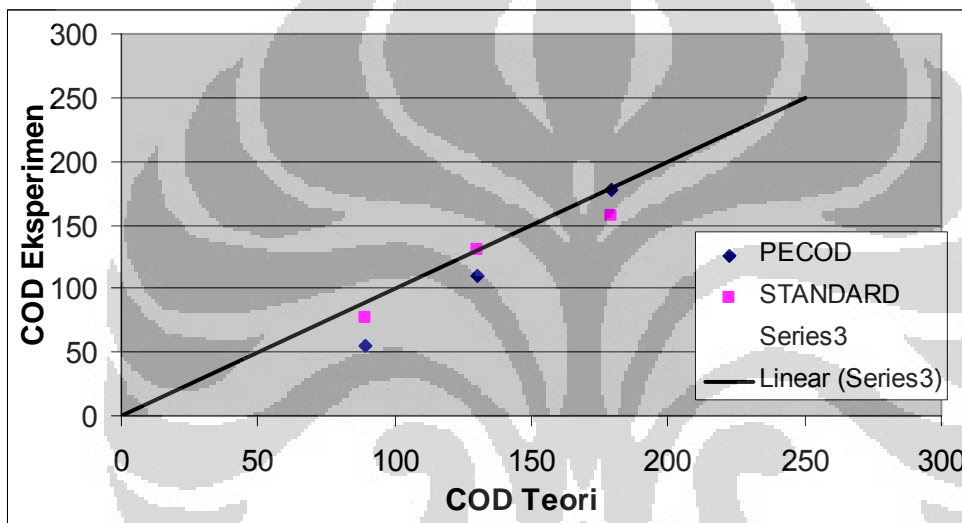
4.5 Perbandingan dengan metode standar

Untuk menguji kebenaran cara dan perhitungan metoda penentuan COD secara elektrokimia dilakukan pengukuran terhadap sampel sukrosa 80 ppm, sukrosa 160 ppm, dan sukrosa 40 ppm + fruktosa 40 ppm. Sampel yang sama tersebut kemudian ditentukan nilai COD nya dengan metoda COD standar (metode dikromat). Untuk penentuan COD secara fotoelektrokatalitik, sebanyak 0.02 ml sampel lalu ditetaskan ke dalam blanko elektrolit NaNO_3 lalu diukur dengan MPA pada kondisi yang sama seperti kondisi penentuan respon senyawa standar.



Gambar 4.30 Profile arus cahaya pada pengukuran Sampel (A) Sukrosa 80 ppm, (B) Sukrosa 160ppm (C) Sukrosa 40 ppm + Fruktosa 40 ppm.

Berbeda dengan pengukuran arus berbagai senyawa pada sub bab 4.3., sebelum pengukuran *photocurrent* pada sampel dilakukan pengukuran *photocurrent* blanko NaNO_3 terlebih dahulu. *Photocurrent* blanko yang terukur dijadikan sebagai *baseline* setiap pengukuran sampel. Pengukuran blanko ini dilakukan untuk menghindari adanya perbedaan background arus karena perbedaan kondisi awal larutan sel.

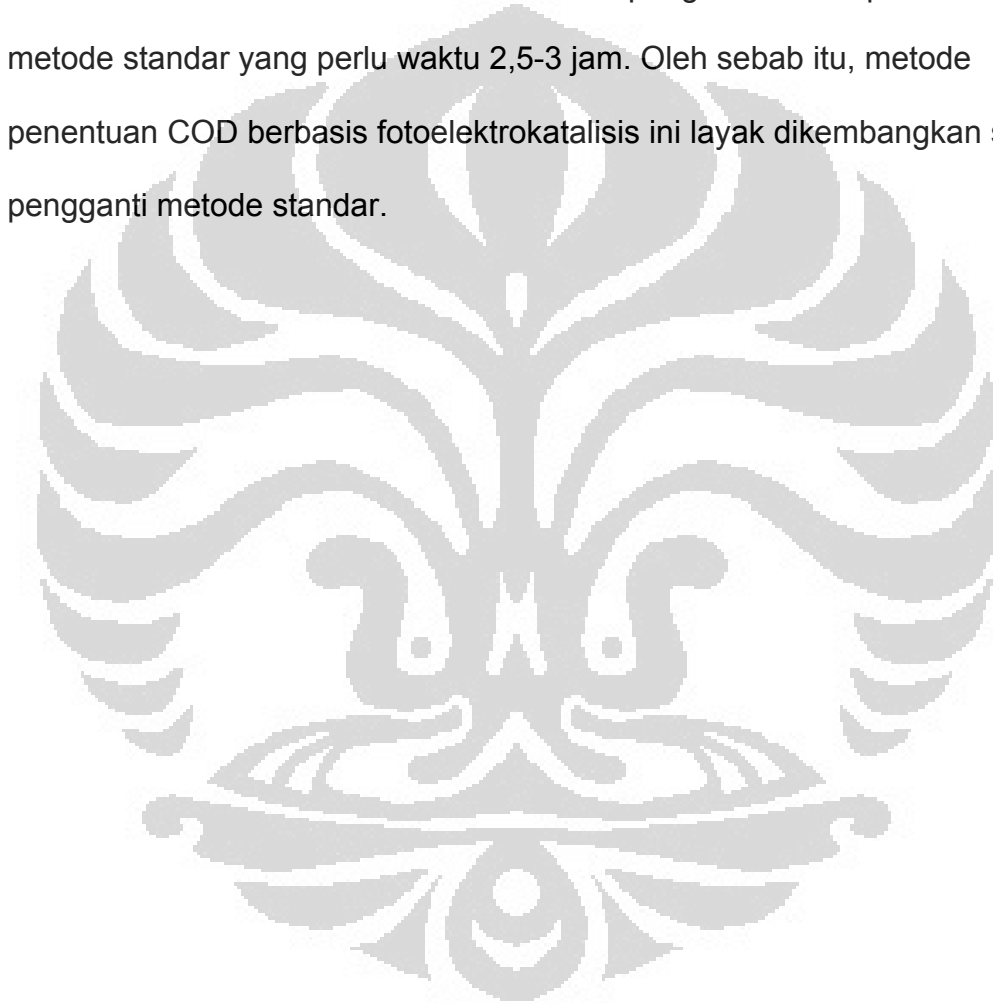


Gambar 4.31 Perbandingan COD standar dan Photoelectrocatalytic(PECOD)

Dari gambar 4.31 terlihat hasil pengukuran metode fotoelektrokatalitik (PECOD) tidak jauh berbeda dibandingkan respon dengan metode standar. Lebih jauh lagi dari uji signifikansi (lihat lampiran 4). Hasil pengukuran fotoelektrokatalitik tidak jauh berbeda dengan metode standar ($t=0.146$, $t_{1/2\alpha}=2.776$).

Secara teknis, pengerjaan metode fotoelektrokatalitik jauh lebih praktis dan lebih cepat daripada metode standar. Pada metode

elektrofotokatalisis sampel diukur tanpa perlakuan dengan proses yang rumit (hanya dilarutkan dalam elektrolit pendukung NaNO_3). Waktu yang dibutuhkan oleh metode fotoelektrokatalisis untuk sekali pengukuran juga lebih singkat dibandingkan metode standar. Metode fotoelektrokatalisis hanya membutuhkan waktu 100 detik untuk sekali pengukuran sampel dibandingkan metode standar yang perlu waktu 2,5-3 jam. Oleh sebab itu, metode penentuan COD berbasis fotoelektrokatalisis ini layak dikembangkan sebagai pengganti metode standar.



BAB V KESIMPULAN DAN SARAN

5.1 Kesimpulan

Dari Hasil penelitian ini dapat diambil beberapa kesimpulan sebagai berikut :

1. Telah berhasil dikembangkan suatu *probe* COD untuk analisis kebutuhan oksigen kimiawi (*Chemical Oxygen Demand*) secara fotoelektrokatalisis, dimana nilai muatan sebagai hasil integrasi *photocurrent* dalam rentang waktu beberapa detik sebanding dengan kandungan zat organik dalam air dan dapat dikonversikan menjadi nilai COD.
2. Pada rentang konsentrasi rendah (1-10 ppm) sinyal arus (*photocurrent*) yang diberikan dari sel fotoelektrokatalisis pada senyawa sukrosa, fruktosa, asparagin, alanin, etanol, dan 2-propanol menghasilkan hubungan yang linier antara muatan dengan konsentrasi.
3. Nilai COD yang diberikan oleh respon PECOD tidak berbeda secara signifikan dengan metode standar. Oleh sebab itu, metode penentuan COD berbasis fotoelektrokatalisis ini layak dikembangkan sebagai pengganti metode standar.

5.2 Saran

Perlu dikembangkan teknik pelapisan SnO-F, dan TiO₂ agar didapatkan lapisan yang homogen. Pelapisan yang homogen ini penting untuk mencegah masalah yang diakibatkan oleh hambatan yang tidak merata pada permukaan *probe*. Pengembangan ini untuk mendapatkan respon arus yang lebih halus dan stabil.

Serta perlu dikembangkan sistem sel dengan jumlah volume sampel sangat kecil dibawah 0,01 ml. Hal ini perlu dikembangkan agar sampel terdegradasi sempurna sehingga memberikan nilai COD yang mendekati nilai riil. Desain *probe* yang dikembangkan saat ini tidak menjamin senyawa yang terukur habis terdegradasi dan muatan yang terukur merupakan muatan total hasil oksidasi senyawa.

DAFTAR PUSTAKA

1. Zhao, H. Jiang, D., Zhang, S., Catterall, K., John, R., *Development of a Direct Photoelectrochemical Method for Determination of Chemical Oxygen Demand*, Anal. Chem. 2004, 76, 155-160
2. Zhang, S., Jiang D., Zhao, H., *Development of Chemical Oxygen Demand on-line Monitoring System Based on a Photoelectrochemical Degradation Principle*.ACS, 2006
3. Kim, Y.C., Lee, K.H., Sasaki, S., Hashimoto, K., Ikeburo, K., *Photocatalytic Sensor for COD Determination Based On Oxygen Electrode*, Anal Chem,2000,72,3379-3382
4. Zhao, G., Yoko, T., Kozuka, H., Utsumi, S., *Photoelectrochemical Properties of sol-gel derived anatase and rutile TiO₂ films*,Journal of material Science 33 1998,3655-3659
5. Supriyono, *Pengembangan COD Probe Berbasis Elektrokatalisis*. Universitas Indonesia.2007
6. Nurdin, M. *Pengembangan Sistem Sensor Chemical Oxygen Demand Berbasis Elektrofotokatalisis Menggunakan Elektrode Berlapis partikel Titanium Dioksida Berukuran Nano*. Universitas Indonesia. 2008
7. Febrian, M., B.,*Pengembangan sensor COD Berbasis Fotelektrokatalisis Evaluasi Respon Terhadap Beberapa Surfaktan*. Universitas Indonesia. 2008

8. Jiang, D., *Studies of Photocatalytic Processes at Nanoporous TiO₂ Film Electrodes by Photoelectrochemical techniques and Development of a Novel Methodology for a Rapid Determination of Chemical Oxygen demand*, Griffith university, 2004
9. Lee, K-h, Ishikawa, T., Mcniven, S.J., nomura, Y., Horatsuka, A., Sasaki, S., Arikawa, Y., Karube., *Analytica Chimica Acta*, 1999,398,161-171
10. Kamat,P.V., *Photochemistry on Nonreactive and Reactive Semiconductor Surface*, chem.. rev, 93.1993, 267-300
11. Matthews, R.W., *Photooxidation of Organic impurities in Water using Thin Films of Titanium Dioxide* J. Phys. Chem., 91, 1987, 3328-3333.
12. Terzian, R & Serpon., *Heterogenous photoctalyzed oxidation of Cresote componenets : mineralization of Xylenols by Illuminated TiO₂ in Oxygenated Aqueous Media*, J Photochem, Photobiol, A:Chemistry., 89, 1998, 163-175
- 13.Fujishima, A., Hashimoto, K., & Watanabe, T., *TiO₂ Photocatalysis Fundamental and Aplication*, BKC, Inc, japan 1999
14. Surahman, H., Nurdin, M., Gunlazuardi, J. *Demonstrasi Pembentukan Photocurrent pada Proses Fotoelektrokatalitik Lapisan Tipis TiO₂/IWCGT Menggunakan LSV*. Universitas Indonesia.
15. Neumann, M., *Aspect of Photocatalysis on Semiconductor : Photoelectrocatalysis*, CHIMIA 2007 61, No. 12
16. Jiang, D. Zhang, S. Zhao , H., *Photocatalytic degradation characteristics of different organic compounds at TiO₂ Nanoporous film electrodes*

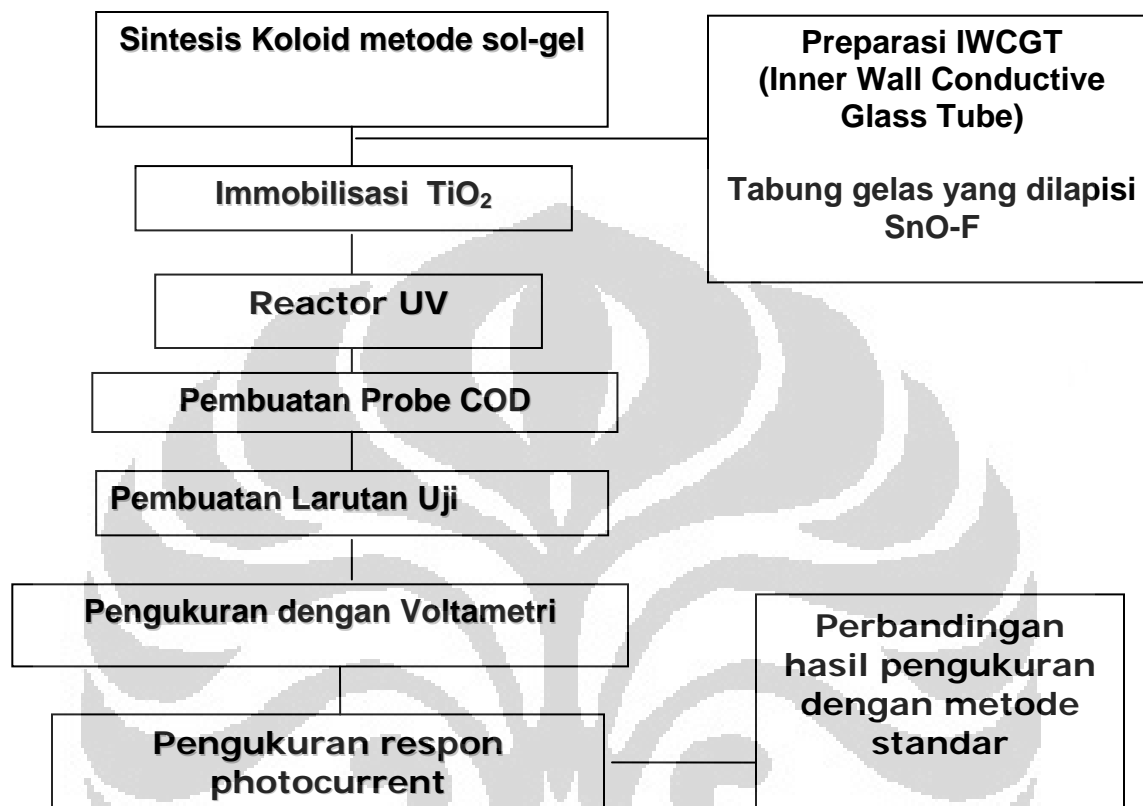
[Type text]

with mixed Anatase/Rutile phases, Environ. Sci. Technol.

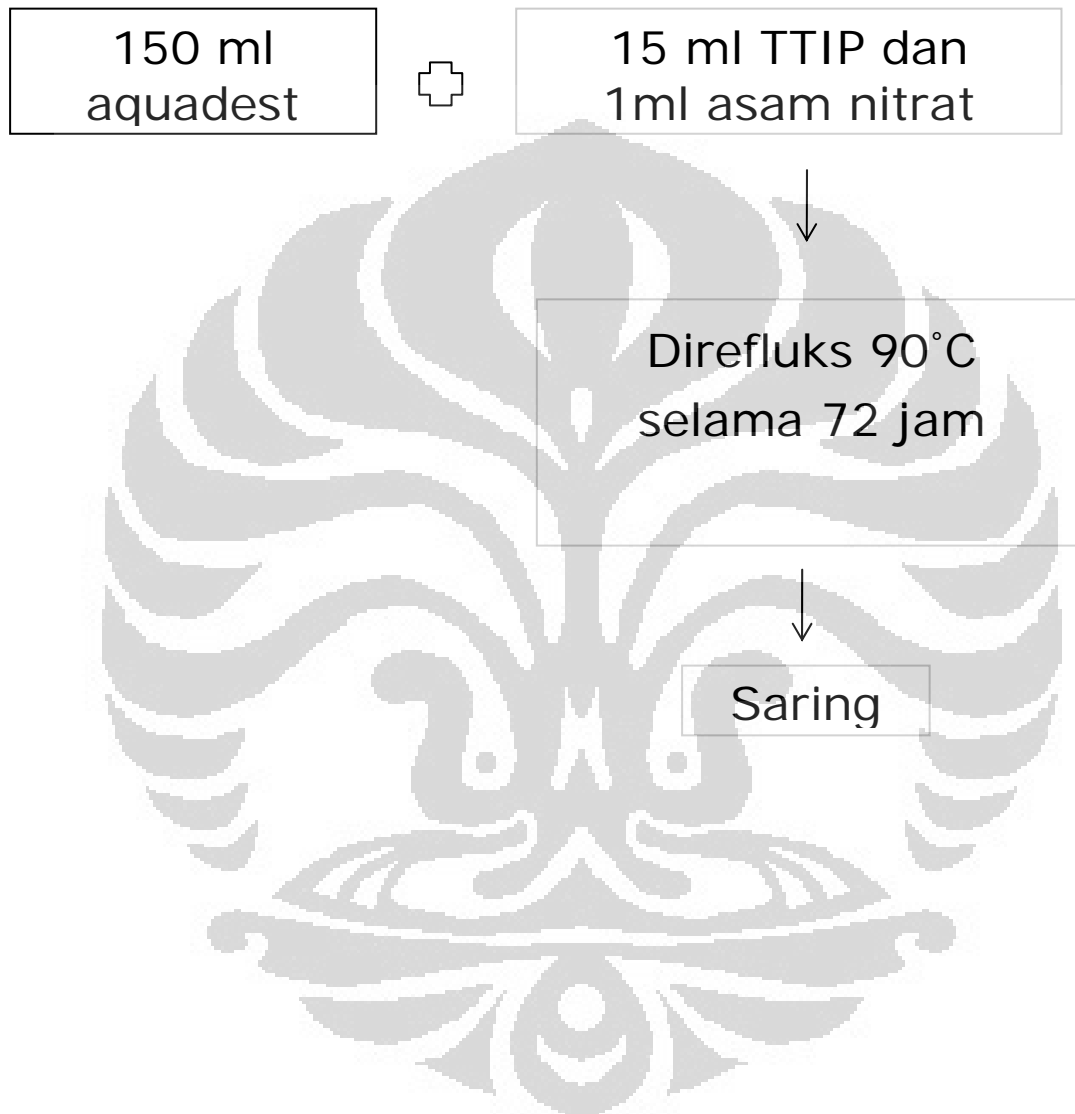
2007,041,0303-308

17. Tran, H., Nosaka A., Nosaka, Y., *Adsorption and photocatalytic decomposition of amino acids in TiO₂ photocatalytic systems*, J. Phys. Chem. B. 2006, 110, 25525-25531.
18. Shang, J., Xie, S., Zhu, T., Li, J., *Solid-state, planar photoelectrocatalytic devices using a nanosized TiO₂ layer*. Environ. Sci. Technol, 2007, 41, 7876-7880.
19. Kim, Y.C., Sasaki, S., Yano, K., Ikebukuro, K., Hashimoto, K., Karube, I., *Relationship between theoretical oxygen demand and photocatalytic chemical oxygen demand for specific classes of organic chemicals*. Analyst, 2000, 125, 1915-1918
20. Kolouch, A., Horakova, M., Hajkova, P., Heydukova, E., Exnar, P., Spatenka, P., *Relationship between photocatalytic activity and photoelectric properties of TiO₂ thin films*. Prob. of Atom. Sci. technol. 2006, 12, 198-200.
21. Lehninger. Dasar-dasar biokimia Jilid 1. Erlangga. 1982

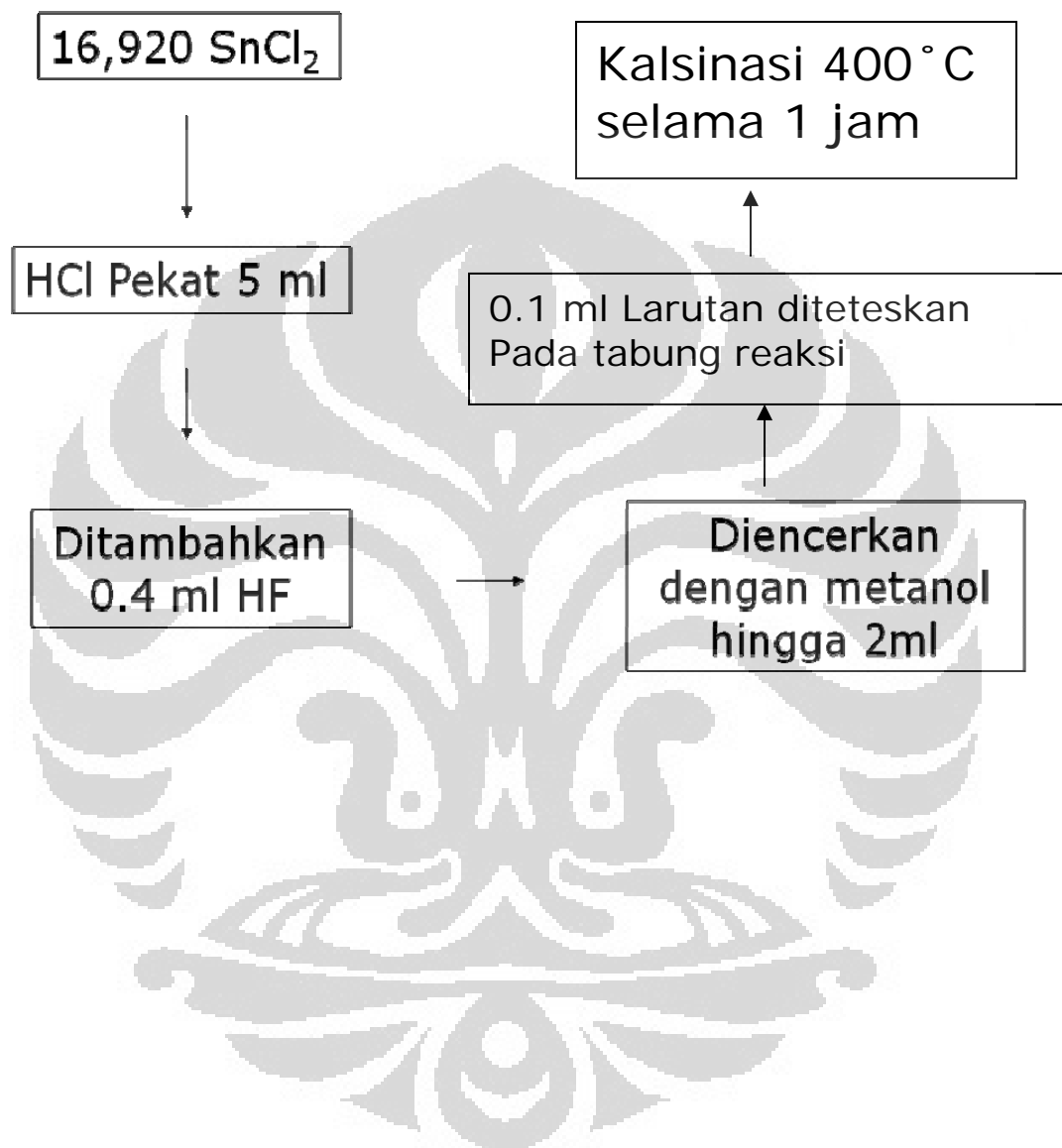
Lampiran 1 Bagan Penelitian



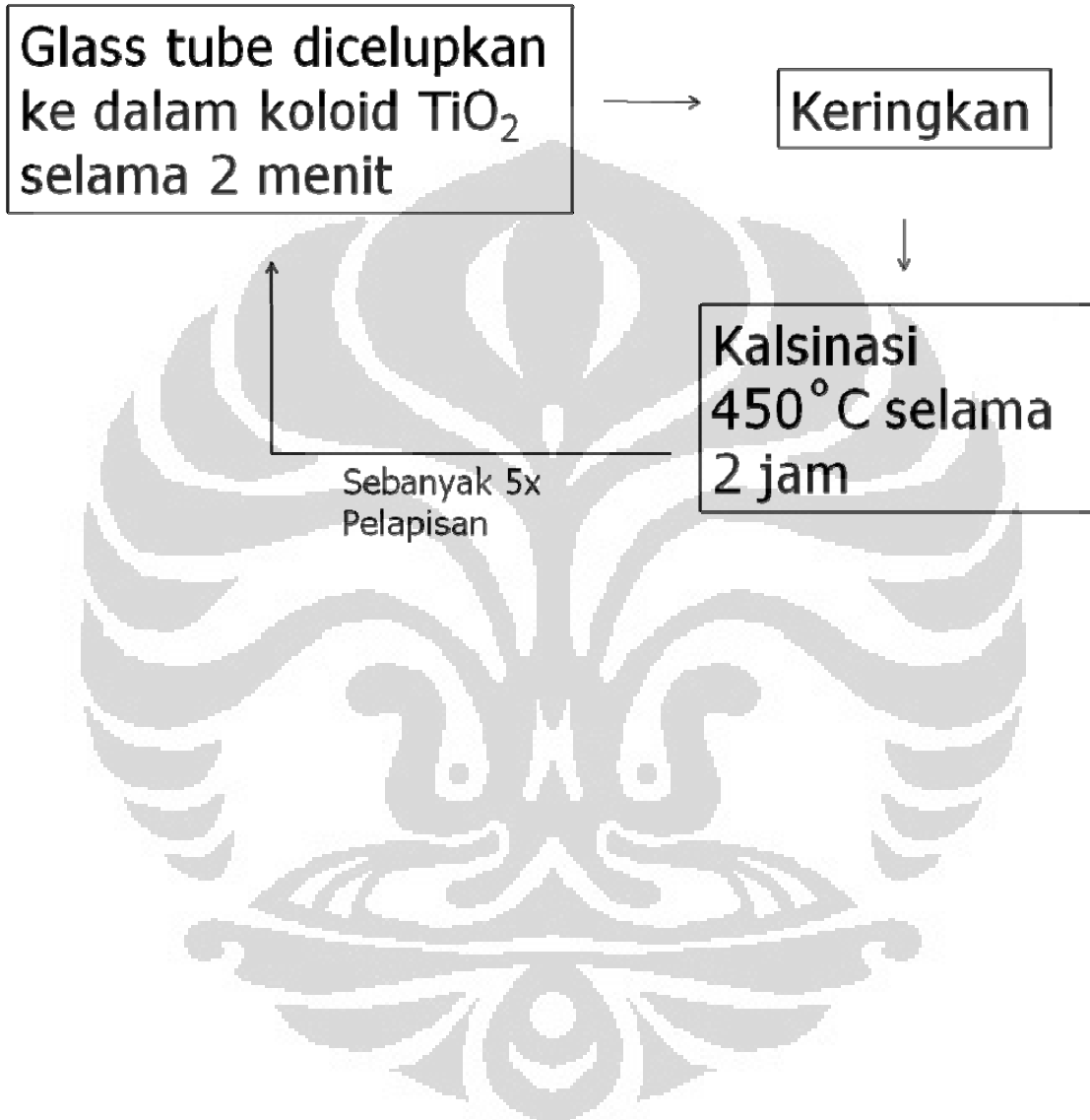
Pembuatan Koloid Sol-Gel



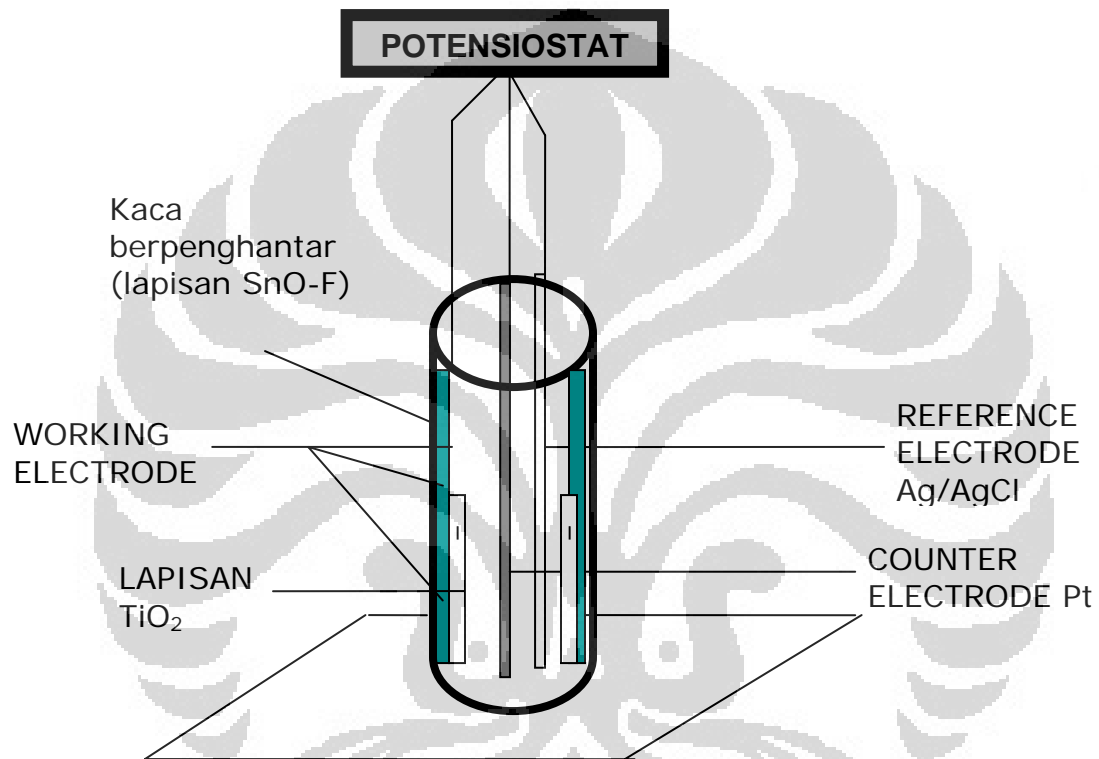
Prepararasi IWCGT



Immobilisasi TiO_2



Lampiran 2 Skema Alat



Lampiran 3 Pengukuran COD Metode PECOD dan standar

Pengukuran Muatan

t (sekon)	IpH NaNO3 (A)	IpH Sampel(A)	Q = 2*(IpH1+IpH2)/2	
			Q NaNO3	Q Sampel
2	9.47E-07	8.03E-07		
4	8.75E-07	7.87E-07		
6	8.62E-07	7.50E-07		
8	8.41E-07	7.56E-07		
10	8.37E-07	7.37E-07		
12	8.31E-07	7.31E-07		
14	2.27E-06	2.35E-06		
16	2.40E-06	2.61E-06	4.67E-06	4.96E-06
18	2.39E-06	2.61E-06	4.79E-06	5.22E-06
20	2.49E-06	2.63E-06	4.88E-06	5.24E-06
22	2.51E-06	2.66E-06	4.99E-06	5.28E-06
24	2.49E-06	2.62E-06	5.00E-06	5.27E-06
26	2.48E-06	2.62E-06	4.97E-06	5.23E-06
28	2.51E-06	2.62E-06	4.99E-06	5.24E-06
30	2.47E-06	2.62E-06	4.97E-06	5.24E-06
32	2.48E-06	2.63E-06	4.95E-06	5.24E-06
34	2.50E-06	2.63E-06	4.98E-06	5.25E-06
36	2.50E-06	2.66E-06	4.99E-06	5.29E-06
38	2.47E-06	2.63E-06	4.97E-06	5.30E-06
40	2.49E-06	2.68E-06	4.96E-06	5.31E-06
42	2.43E-06	2.60E-06	4.92E-06	5.28E-06
44	2.44E-06	2.59E-06	4.87E-06	5.19E-06
46	2.46E-06	2.59E-06	4.90E-06	5.18E-06
48	2.46E-06	2.59E-06	4.91E-06	5.19E-06
50	2.46E-06	2.61E-06	4.92E-06	5.20E-06
52	2.42E-06	2.61E-06	4.88E-06	5.22E-06
54	2.41E-06	2.65E-06	4.83E-06	5.26E-06
56	2.42E-06	2.58E-06	4.82E-06	5.23E-06
58	2.42E-06	2.59E-06	4.83E-06	5.17E-06
60	2.47E-06	2.59E-06	4.88E-06	5.18E-06
62	2.45E-06	2.60E-06	4.92E-06	5.19E-06
64	2.40E-06	2.59E-06	4.84E-06	5.19E-06
66	2.42E-06	2.57E-06	4.82E-06	5.16E-06
68	2.42E-06	2.59E-06	4.84E-06	5.17E-06
70	2.44E-06	2.56E-06	4.87E-06	5.15E-06
72	2.41E-06	2.55E-06	4.85E-06	5.11E-06
74	2.40E-06	2.60E-06	4.81E-06	5.16E-06
76	2.37E-06	2.57E-06	4.77E-06	5.17E-06

78	2.41E-06	2.52E-06	4.77E-06	5.09E-06
80	2.40E-06	2.54E-06	4.81E-06	5.07E-06
82	2.39E-06	2.56E-06	4.79E-06	5.10E-06
84	2.39E-06	2.52E-06	4.78E-06	5.08E-06
86	2.35E-06	2.52E-06	4.74E-06	5.04E-06
88	2.38E-06	2.53E-06	4.73E-06	5.04E-06
90	2.33E-06	2.53E-06	4.72E-06	5.06E-06
92	2.37E-06	2.53E-06	4.70E-06	5.06E-06
94	2.35E-06	2.51E-06	4.72E-06	5.04E-06
96	2.39E-06	2.52E-06	4.74E-06	5.02E-06
98	2.39E-06	2.56E-06	4.78E-06	5.08E-06
100	2.34E-06	2.55E-06	4.72E-06	5.11E-06
Σ			2.09E-04	2.22E-04
Muatan bersih (Q Sampel-Q NaNO3)				1.33E-05

Pengukuran Volume Aktif

ppm	Molaritas	Q(mC)	Va
1.48	7.25E-06	8.38E-02	3.99E-06
3.87	1.9E-05	1.25E-01	2.28E-06
4.85	2.37E-05	1.34E-01	1.95E-06
5.71	2.8E-05	1.61E-01	1.99E-06
Rata-rata			2.55E-06

$$PECOD = (Q \times 3200) / (4 F \times v_a)$$

Pengukuran COD Metode standar

Persamaan Kurva kalibrasi

$$y = 34.58x + 0.06$$

$$R^2 = 0.982$$

	Abs rata-rata	N Rata-rata	COD
Blanko	44.62560254	1.288768147	
Sampel A	44.6925703	1.290704751	77.47006
Sampel B	44.73798093	1.292017956	129.9983
Sampel C	44.76181431	1.292707181	157.5572

$$\text{Nilai COD} = \frac{(N \text{ Blanko} - N \text{ Sampel}) v \text{Cr}_2\text{O}_7}{v \text{ sampel}} \times 8000$$

Lampiran 4. Perhitungan uji T untuk signifikansi perbedaan metode

$$t = \frac{|X_{\text{pecod}} - X_{\text{standar}}|}{S_{X_{\text{pecod}} - X_{\text{standar}}}}$$

$$S_{X_{\text{pecod}} - X_{\text{standar}}} = \sqrt{\frac{S_{\text{Specod}} + S_{\text{Sstandar}}}{n_{\text{pecod}} + n_{\text{standar}}} + \frac{1}{n_{\text{pecod}}} + \frac{1}{n_{\text{standar}}}}$$

$$SS = \sum$$

Pengukuran	PECOD	STANDARD	PECOD ²	STANDARD ²
1	55.2677	77.47006	3054.519	6001.6102
2	109.7226	129.9983	12039.05	16899.558
3	177.188	157.5572	31395.59	24824.2713
\sum	342.1783	365.02556	46489.15	47725.4395
rata-rata	114.0594	121.6751867		

$$S_{\text{Specod}} = 7460,492$$

$$S_{\text{Sstandar}} = 3310.86$$

$$S_{X_{\text{pecod}} - X_{\text{standar}}} = 51.899$$

$$t = \frac{7,616}{51.899} = 0.146$$

$$t_{1/2 \text{ a (tabel)}} = 2.776$$

$$t < t_{1/2}$$

Ho diterima