

**EVALUASI REAKSI DEGRADASI FOTOKATALISIS ASAM  
PALMITAT DAN ASAM OLEAT PADA LAPISAN TIPIS TiO<sub>2</sub>  
YANG DILEKATKAN DI ATAS SUBSTRAT GELAS**

**DISERTASI**

Oleh:

**Hardeli**  
8302180016



**UNIVERSITAS INDONESIA  
FAKULTAS MATEMATIKA DAN ILMU PENGETAHUAN ALAM  
PROGRAM PASCASARJANA  
PROGRAM STUDI ILMU KIMIA  
DEPOK  
Juli, 2008**

**EVALUASI REAKSI DEGRADASI FOTOKATALISIS ASAM  
PALMITAT DAN ASAM OLEAT PADA LAPISAN TIPIS TiO<sub>2</sub>  
YANG DILEKATKAN DI ATAS SUBSTRAT GELAS**

**DISERTASI**

**Diajukan sebagai salah satu syarat untuk  
Memperoleh gelar Doktor dalam bidang Kimia**

**Oleh:**

**Hardeli  
8302180016**



**UNIVERSITAS INDONESIA  
FAKULTAS MATEMATIKA DAN ILMU PENGETAHUAN ALAM  
PROGRAM PASCASARJANA  
PROGRAM STUDI ILMU KIMIA  
DEPOK  
Juli, 2008**

**Judul : EVALUASI REAKSI DEGRADASI FOTOKATALISIS  
ASAM PALMITAT DAN ASAM OLEAT PADA  
LAPISAN TIPIS TiO<sub>2</sub> YANG DILEKATKAN DI ATAS  
SUBSTRAT GELAS**

NAMA : Hardeli

NPM. : 8302180016

**MENYETUJUI :**




Dr. Widayanti Wibowo  
Promotor

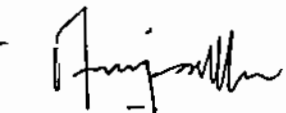


Dr. Jamuzi Gunlazuardi  
Ko-Promotor

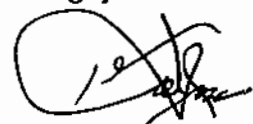
Prof. Dr. Soleh Kosela, M.Sc.  
Penguji



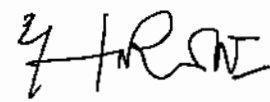
Dr. Emil Budianto  
Penguji




Dr. Yoki Yulizar  
Penguji



Dr. Ir. Slamet, M.T.  
Penguji



Dr. E. Suhardono  
Penguji



Ketua Program Studi Ilmu Kimia,  
PPs FMIPA UI  
Dr. Jamuzi Gunlazuardi

Ketua Program Pascasarjana,  
Dekan FMIPA UI



Dr. Adi Basukriadi, M.Sc.

## KATA PENGANTAR/UCAPAN TERIMA KASIH

Puji syukur Alhamdulillah Robbil'Alamin penulis panjatkan ke hadirat Allah SWT yang telah memberikan rahmat dan karunianNya sehingga penulisan disertasi ini dapat diselesaikan.

Banyak kendala yang penulis hadapi selama penelitian maupun penyelesaian disertasi ini, walaupun demikian penulis bersyukur karena banyak pihak yang telah berupaya memberikan bantuan dan dorongannya. Oleh karena itu, pada kesempatan ini penulis ingin mengucapkan terima kasih yang sebesar-besarnya kepada yang terhormat Ibu Dr. Widayanti Wibowo selaku Promotor serta Bapak Dr. Jarnuzi Gunlazuardi sebagai Ko-Promotor yang dengan kesabaran dan ketekunannya telah membimbing penulis selama penelitian dan penulisan sehingga terwujudnya disertasi ini. Pada kesempatan ini penulis menyampaikan ucapan terima kasih secara khusus kepada:

1. Dirjen Dikti yang telah memberikan beasiswa melalui Proyek DUE-Like Universitas Negeri Padang selama 4 semester dan melalui beasiswa BPPS selama 3 semester, dan dukungan dana penelitian dari Hibah Tim Pascasarjana DP2M DIKTI 2006-2008 serta dana penelitian dari Hibah Bersaing DP2M DIKTI 2007-2008.
2. Rektor, Dekan dan Ketua Jurusan Kimia FMIPA Universitas Negeri Padang yang telah memberikan kesempatan pada penulis untuk mengikuti pendidikan pada Program S3 Ilmu Kimia Universitas Indonesia.
3. Rektor, Dekan dan Ketua Departemen Kimia FMIPA Universitas Indonesia yang telah memberikan kesempatan pada penulis untuk mengikuti pendidikan pada Program S3 Ilmu Kimia Universitas Indonesia
4. Prof. Dr. Soleh Kosela, M.Sc., selaku koordinator Program Doktor Ilmu Kimia UI

5. Para Dosen Program Pascasarjana Ilmu Kimia UI yang telah mengamalkan ilmunya.
8. Kapuslabpor Mabes POLRI dan Kombes Jaswanto bersama rekan-rekan yang telah banyak membantu dalam pengukuran GC-MS.
9. Kang Jajat Sudrajat, Eko Anjang B. dan Rizal sebagai teknisi Lab RRK TGP FT UI yang telah banyak membantu dalam pengukuran FTIR.
10. Teman-teman seangkatan Program Doktor Ilmu Kimia FMIPA UI
11. Yang tercinta kedua orang tua, istri Eka Oftarina, anak Naufal Mufadhal dan Septio Fadlurahman, yang senantiasa mendoakan dengan tulus ikhlas dan membantu kelancaran studi.
12. Yuhasril dan adik-adik, Elpisa Putra dan adik-adik yang telah banyak membantu kelancaran studi.
13. Semua pihak yang tidak dapat penulis sebutkan satu persatu yang telah membantu penelitian dan penulisan disertasi ini.

Semoga amal kebaikan Bapak-bapak, Ibu-ibu dan saudara-saudara semuanya mendapat balasan yang setimpal dari Allah SWT, Amin.

Menyadari masih banyak kekurangan dalam tulisan ini, maka penulis sangat berterima kasih terhadap adanya saran dari pembaca demi penyempurnaan tulisan ini. Akhimya, semoga tulisan ini bermanfaat bagi pembaca, serta semua yang memerlukan, Amin Ya Robbal Alamin

Depok, Juli 2008

Penulis

## ABSTRAK

Film  $\text{TiO}_2$  disamping bersifat sebagai fotokatalis juga mempunyai sifat amfifilik, yaitu menjadi superhidrofilik bila disinari UV dan kembali menjadi hidrofob bila sinar UV tidak ada. Pada permukaan superhidrofilik air cenderung menyebar rata pada permukaan bahan dari pada membentuk partikel-partikel berupa butiran. Film  $\text{TiO}_2$  di permukaan kaca saat disinari cahaya UV akan menghasilkan pasangan *electron-hole* ( $e^-$  dan  $h^+$ , elektron-lubang positif). Lubang positif berinteraksi dengan air atau ion  $\text{OH}^-$  menghasilkan radikal hidroksil ( $\cdot\text{OH}$ ). Radikal hidroksil ini merupakan spesies yang sangat reaktif menyerang molekul-molekul organik dan dapat mendegradasinya menjadi  $\text{CO}_2$  dan  $\text{H}_2\text{O}$ . Kotoran berminyak yang menempel pada permukaan fotokatalis akan menghambat molekul air berinteraksi dengan hole dari  $\text{TiO}_2$ , pada kasus ini, radikal hidroksil tidak terbentuk. Pada penelitian ini, kaca digunakan sebagai bahan penyangga  $\text{TiO}_2$  dan film katalis di permukaan kaca ini digunakan untuk mengevaluasi reaksi fotodegradasi asam oleat yang merupakan asam lemak tak jenuh dan asam palmitat sebagai asam lemak jenuh dari minyak kelapa sawit. Proses pelapisan dilakukan melalui metoda sol-gel. Jumlah pelapisan yang dilakukan adalah 1x, 3x, 5x, 7x dan 9x. Pelapisan yang masih transparan adalah sampai pelapisan ke 7x dan hasil degradasi yang paling optimal diperoleh pada pelapisan ke 5x. Struktur kristal dan morfologi permukaan film katalis dikarakterisasi dengan XRD, SEM/EDAX dan hidrofilisitas film katalis dianalisis dengan *Contact Anglemeter*. *n*-Heksana digunakan sebagai pelarut dan iradiasi UV dilakukan untuk 0, 1, 2, 3, 4 dan 6 jam. Untuk mengevaluasi perubahan pada asam lemak, produk fotodegradasi dianalisis dengan alat UV-Vis, GC-MS dan *in-situ* FTIR yang digabung dengan fotoreaktor. Produk intermediet yang diperoleh dari fotodegradasi asam palmitat adalah asam pentadekanoat, asam miristat, pentadekanal, asam laurat, heptanol dan heksanol. Sementara itu produk intermediet yang diperoleh dari fotodegradasi asam oleat adalah 9-oktadekenal, nonanal, oktanal, asam 9-oksononanoat, asam oktanoat, asam heptanoat dan asam heksanoat.

---

*Kata kunci: Fotokatalis,  $\text{TiO}_2$ , degradasi, asam palmitat, asam oleat*

## ABSTRACT

TiO<sub>2</sub> thin film coating on glass surface has photocatalyst and amphiphilic characteristics, that becomes superhydrophilic when it is illuminated by UV radiation and becomes hydrophobic again when UV ray is not existed. Water tends to spread rather than forming droplets on superhydrophilic surface. Glass coated with TiO<sub>2</sub> thin layers when illuminated with UV ray will produce electron-hole pairs. Positive holes will interact with water or ion OH<sup>-</sup> to produce hydroxyl radicals (·OH). This hydroxyl radicals are very reactive species that attack organic molecules to become CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O. Oily stains that covered a photocatalyst surface, would prevent water molecules to interact with the TiO<sub>2</sub> holes, In this case hydroxyl radicals would not be produced. In this research, glass was applied to support TiO<sub>2</sub> thin layers and was used to evaluate the photodegradation reactions of oleic acid which is unsaturated fatty acid and palmitic acid which is saturated fatty acid from palm oil. In this studies, the coating process was conducted using sol-gel method. The coating process was done 1x, 3x, 5x, 7x and 9x. The 7x coatings showed a still transparent surface but the optimal photodegradation was obtained on 5x coatings. The crystal structure and the surface morphology were characterized by XRD, SEM/EDAX and the glass surface hydrophilicity was analyzed by Contact Anglemeter. *n*-Hexane was used as solvent and the UV irradiation was conducted for the duration of 0, 1, 2, 3, 4, and 6 hours. To evaluate the transformations of those fatty acids, photodegradation products were analyzed by means of UV-VIS, GC-MS and *in-situ* FTIR joined on-line with the photoreactor. The intermediate products obtained from palmitic acid were pentadecanoic acid, myristic acid, pentadecanal, lauric acid, heptanol and hexanol. While the intermediate photodegradation products of oleic acid were 9-octadecenal, nonanal, octanal, 9-oxononanoic acid, octanoic acid, heptanoic acid and hexanoic acid.

---

*Key word: photocatalyst, TiO<sub>2</sub>, degradation, palmitic acid, oleic acid*

## DAFTAR ISI

	Halaman
HALAMAN PERNYATAAN ORISINALITAS	iii
HALAMAN PENGESAHAN	iv
KATA PENGANTAR	v
LEMBAR PERSETUJUAN PUBLIKASI KARYA ILMIAH	vii
ABSTRAK	viii
ABSTRACT	ix
DAFTAR ISI	x
DAFTAR GAMBAR	xiii
DAFTAR TABEL	xvi
DAFTAR LAMPIRAN	xvii
<b>BAB I. PENDAHULUAN</b>	
1.1. Latar Belakang	1
1.2. Perumusan Masalah	7
1.3. Hipotesis	8
1.4. Tujuan Penelitian	8
1.5. Batasan Masalah	9
<b>BAB II. TINJAUAN PUSTAKA</b>	
2.1. Pengertian Fotokatalis	10
2.2. Prinsip Dasar Fotokatalis Heterogen	11
2.3. Fotokatalis TiO <sub>2</sub>	13
2.4. Aplikasi TiO <sub>2</sub>	15
2.5. Sifat Superhidrofilik.	17
2.6. Metode Pelapisan TiO <sub>2</sub> pada Bahan Penyangga Kaca	20
2.7. Proses Sol-Gel	22
2.8. Asam Lemak	24
2.9. Mekanisme Degradasi Asam Lemak	25
2.10. Spetrometri Massa	30
2.11. FTIR	32



<b>BAB III. METODE PENELITIAN</b>	
3.1. Bahan Penelitian	35
3.2. Metode Penelitian	35
3.2.1. Pembuatan Sol TiO <sub>2</sub>	35
3.2.2. Preparasi Film Katalis TiO <sub>2</sub>	36
3.3. Karakterisasi Film Katalis TiO <sub>2</sub> dengan XRD dan SEM/EDAX	36
3.4. Uji Hidrofilisitas Film Katalis TiO <sub>2</sub> dengan Contact Anglemeter	37
3.5. Analisis Produk Intermediet pada Fotodegradasi Asam Palmitat dan Asam Oleat dengan UV-Vis dan GC-MS	38
3.6. Analisis Perubahan Gugus Fungsi pada Fotodegradasi Asam Palmitat dan Asam Oleat Secara <i>in-situ</i> FTIR	39
<b>BAB IV. HASIL DAN PEMBAHASAN</b>	
4.1. Preparasi Film Katalis TiO <sub>2</sub>	41
4.1.1 Karakterisasi dengan XRD	41
4.1.2 Karakterisasi dengan SEM/EDAX	42
4.1.3 Uji Hidrofilisitas Film Katalis TiO <sub>2</sub>	45
4.1.4 Uji Visual Film Katalis TiO <sub>2</sub>	47
4.2. Analisis Pelarut <i>n</i> -Heksana dengan GC-MS	49
4.3. Fotodegradasi Asam Palmitat	51
4.3.1. Analisis Fotodegradasi Asam Palmitat dengan UV-Vis	51
4.3.2. Analisis Fotodegradasi Asam Palmitat dengan GC-MS	52
4.3.3. Evaluasi Mekanisme Reaksi Fotodegradasi Asam Palmitat	62
4.3.4. Analisis Fotodegradasi Asam Palmitat dengan FTIR	65
4.3.5 Analisis Spektra Massa Produk Intermediet Fotodegradasi Asam Palmitat	68
4.4. Fotodegradasi Asam Oleat	78
4.4.1. Analisis Fotodegradasi Asam Oleat dengan UV-Vis	78
4.4.2. Analisis Fotodegradasi Asam Oleat dengan GC-MS	80
4.4.3 Evaluasi Mekanisme Reaksi Fotodegradasi Asam Oleat	96
4.4.4. Analisis Fotodegradasi Asam Oleat dengan FTIR	102

4.4.5. Analisis Spektra Massa Produk Intermediet Fotodegradasi Asam Oleat	108
<b>BAB V. KESIMPULAN DAN SARAN</b>	
5.1. Kesimpulan	120
5.2. Saran	121
<b>DAFTAR PUSTAKA</b>	122
<b>LAMPIRAN</b>	126



## DAFTAR GAMBAR

	Halaman
Gambar 2.1 Posisi energi celah pita beberapa semikonduktor	13
Gambar 2.2 Skema proses fotoeksitasi pada bahan semikonduktor	14
Gambar 2.3 Berbagai aplikasi dari TiO <sub>2</sub>	16
Gambar 2.4 Sifat superhidrofilik pada permukaan lapisan TiO <sub>2</sub>	17
Gambar 2.5 Fenomena hidrofilitas pada fotokatalis TiO <sub>2</sub>	19
Gambar 3.1 Diagram kenaikan suhu kalsinasi	36
Gambar 3.2 Posisi katalis pada analisis FTIR	40
Gambar 4.1 Pola difraksi katalis film pada pelapisan TiO <sub>2</sub> 5x dan 7x	41
Gambar 4.2 Fotomikrograf SEM tampak lintang dari film TiO <sub>2</sub>	43
Gambar 4.3 Foto SEM tampak atas lapisan tipis TiO <sub>2</sub> pada pelapisan 5x	43
Gambar 4.4 Hasil analisis komposisi lapisan film TiO <sub>2</sub> .	44
Gambar 4.5 Penurunan sudut kontak air pada permukaan katalis	45
Gambar 4.6 Perbandingan transparansi kaca pada berbagai jumlah pelapisan	46
Gambar 4.7 Perbandingan sifat anti kabut kaca	46
Gambar 4.8 Kromatogram GC-MS dari <i>n</i> -heksana murni	49
Gambar 4.9 Kromatogram GC-MS <i>n</i> -heksan yang diiradiasi UV	50
Gambar 4.10 Struktur asam palmitat	51
Gambar 4.11 Penurunan absorbansi degradasi asam palmitat	52
Gambar 4.12 Kromatogram GC-MS asam palmitat yang diiradiasi 0 jam	52
Gambar 4.13 Kromatogram GC-MS asam palmitat yang diiradiasi 15 menit	53
Gambar 4.14 Kromatogram GC-MS asam palmitat yang diiradiasi 30 menit	54
Gambar 4.15 Kromatogram GC-MS asam palmitat yang diiradiasi 1 jam	55
Gambar 4.16 Kromatogram GC-MS asam palmitat yang diiradiasi 2 jam	56
Gambar 4.17 Kromatogram GC-MS asam palmitat yang diiradiasi 3 jam	58
Gambar 4.18 Kromatogram GC-MS asam palmitat yang diiradiasi 4 jam	59
Gambar 4.20 Kromatogram GC-MS asam palmitat yang diiradiasi 6 jam	60
Gambar 4.21 Spektra FTIR degradasi asam palmitat	65

Gambar 4.22	-Perubahan absorbansi pada spektra FT-IR degradasi asam palmitat	66
Gambar 4.23	Mekanisme fotodegradasi asam palmitat yang diusulkan	67
Gambar 4.24	Spektrum massa asam palmitat	69
Gambar 4.25	Mekanisme fragmentasi asam palmitat	70
Gambar 4.26	Spektrum massa asam pentadekanoat	70
Gambar 4.27	Mekanisme fragmentasi asam pentadekanoat	71
Gambar 4.28	Spektrum massa asam miristat	72
Gambar 4.29	Mekanisme fragmentasi asam miristat	72
Gambar 4.30	Spektrum massa asam pentadekanal	73
Gambar 4.31	Mekanisme fragmentasi asam pentadekanal	74
Gambar 4.32	Spektrum massa asam laurat	74
Gambar 4.33	Mekanisme fragmentasi asam laurat	75
Gambar 4.34	Spektrum massa heptanol	76
Gambar 4.35	Mekanisme fragmentasi heptanol	76
Gambar 4.36	Spektrum massa heksanol	77
Gambar 4.37	Mekanisme fragmentasi heksanol	77
Gambar 4.38	Struktur asam oleat	78
Gambar 4.39	Spektrum penurunan absorbansi asam oleat	79
Gambar 4.40	Kromatogram GC-MS asam oleat murni	80
Gambar 4.41	Kromatogram GC-MS asam oleat yang diiradiasi 0 jam	80
Gambar 4.42	Kromatogram GC-MS asam oleat yang diiradiasi 15 menit	81
Gambar 4.43	Kromatogram GC-MS asam oleat yang diiradiasi 30 menit	82
Gambar 4.44	Kromatogram GC-MS asam oleat yang diiradiasi 1 jam	83
Gambar 4.45	Kromatogram GC-MS asam oleat yang diiradiasi 2 jam	84
Gambar 4.46	Kromatogram GC-MS asam oleat yang diiradiasi 3 jam	85
Gambar 4.47	Kromatogram GC-MS asam oleat yang diiradiasi 4 jam	87
Gambar 4.48	Kromatogram GC-MS asam oleat yang diiradiasi 5 jam	88
Gambar 4.49	Kromatogram GC-MS asam oleat yang diiradiasi 6 jam	89
Gambar 4.50	Kromatogram GC-MS asam oleat yang diiradiasi 8 jam	90
Gambar 4.51	Kromatogram GC-MS asam oleat yang diiradiasi 10 jam	92
Gambar 4.52	Kromatogram GC-MS asam oleat yang diiradiasi 12 jam	93

Gambar 4.53 Spektra FTIR degradasi asam oleat	102
Gambar 4.54 Perubahan absorbansi pada spektra FT-IR degradasi asam oleat	103
Gambar 4.55 Perubahan puncak $1657\text{ cm}^{-1}$ ( $\text{R}_1\text{CH}=\text{CHR}_2$ ) dan $1731\text{ cm}^{-1}$ ( $\text{C}=\text{O}$ alkanal) dari spektra FTIR degradasi asam oleat	104
Gambar 4.56 Mekanisme fotodegradasi asam oleat yang diusulkan	107
Gambar 4.57 Spektrum massa asam oleat	109
Gambar 4.58 Mekanisme fragmentasi asam oleat yang diusulkan	110
Gambar 4.59 Spektrum massa 9-oktadekenal	111
Gambar 4.60 Mekanisme fragmentasi 9-oktadekenal	111
Gambar 4.61 Spektrum massa asam 9-oksononanoat	112
Gambar 4.62 Mekanisme fragmentasi asam 9-oksononanoat	113
Gambar 4.63 Spektrum massa asam oktanoat	113
Gambar 4.64 Mekanisme fragmentasi asam oktanoat yang diusulkan	114
Gambar 4.65 Sepektrum massa nonanal	115
Gambar 4.66 Mekanisme fragmentasi nonanal yang diusulkan	115
Gambar 4.67 Spektrum massa asam heptanoat	116
Gambar 4.68 Mekanisme fragmentasi asam heptanoat yang diusulkan	117
Gambar 4.69 Sepektrum massa oktanal	117
Gambar 4.70 Mekanisme fragmentasi oktanal yang diusulkan	118
Gambar 4.71 Sepektrum massa asam heksanoat	119
Gambar 4.72 Mekanisme fragmentasi asam heksanoat	119

## DAFTAR TABEL

	Halaman
Tabel 2.1 Metoda pelapisan TiO <sub>2</sub> dan bahan penyangga yang dilapisi	22
Tabel 2.2 Komposisi asam lemak minyak kelapa sawit	25
Tabel 2.3. Daerah bilangan gelombang gugus fungsional yang penting	33
Tabel 4.1 Perubahan n-heksan setelah disinari UV	50
Tabel 4.2 Identifikasi produk fotodegradasi asam palmitat disinari UV 15 menit	53
Tabel 4.3 Identifikasi produk fotodegradasi asam palmitat disinari UV 30 menit	54
Tabel 4.4 Identifikasi produk fotodegradasi asam palmitat disinari UV 1 jam.	55
Tabel 4.5 Identifikasi produk fotodegradasi asam palmitat disinari UV 2 jam.	57
Tabel 4.6 Identifikasi produk fotodegradasi asam palmitat disinari UV 3 jam.	58
Tabel 4.7 Identifikasi produk fotodegradasi asam palmitat disinari UV 4 jam.	59
Tabel 4.8 Identifikasi produk fotodegradasi asam palmitat disinari UV 6 jam.	60
Tabel 4.9 Identifikasi produk-produk fotodegradasi asam palmitat	61
Tabel 4.10 Data perubahan absorbansi spektra FTIR degradasi asam palmitat	66
Tabel 4.11 Hasil degradasi asam oleat mumi dan asam oleat dalam n-heksan	81
Tabel 4.12 Identifikasi produk fotodegradasi asam oleat disinari UV 30 menit	82
Tabel 4.13 Identifikasi produk fotodegradasi asam oleat disinari UV 1 jam.	83
Tabel 4.14 Identifikasi produk fotodegradasi asam oleat disinari UV 2 jam.	85
Tabel 4.15 Identifikasi produk fotodegradasi asam oleat disinari UV 3 jam.	86
Tabel 4.16 Identifikasi produk fotodegradasi asam oleat disinari UV 4 jam.	87
Tabel 4.17 Identifikasi produk fotodegradasi asam oleat disinari UV 5 jam.	88
Tabel 4.18 Identifikasi produk fotodegradasi asam oleat disinari UV 6 jam.	90
Tabel 4.19 Identifikasi produk fotodegradasi asam oleat disinari UV 8 jam.	91
Tabel 4.20 Identifikasi produk fotodegradasi asam oleat disinari UV 10 jam.	92
Tabel 4.21 Identifikasi produk fotodegradasi asam oleat disinari UV 12 jam.	93
Tabel 4.22 Identifikasi produk fotodegradasi asam oleat	95
Tabel 4.23 Perbandingan persen area antara 9-oktadekenal dengan produk intermediet lain asam oleat	96
Tabel 4.24 Data perubahan absorbansi spektra FTIR degradasi asam oleat	103
Tabel 4.25 Identifikasi produk intermediet fotodegradasi asam oleat	109

## DAFTAR LAMPIRAN

	Halaman
Lampiran 1 Hasil karakterisasi XRD dari film katalis TiO <sub>2</sub> ..	126
Lampiran 2. Data Pengukuran SEM/EDX	128
Lampiran 3. Spektrum FTIR asam Palmitat	129
Lampiran 4. Spektrum FTIR asam oleat	132



# BAB I

## PENDAHULUAN

### 1.1 Latar Belakang

Dinding suatu bangunan dari kaca mudah sekali menjadi kotor karena selalu kontak dengan udara yang terpolusi. Seandainya permukaan kaca tersebut merupakan bahan yang bisa bersih sendiri (swabersih) dengan bantuan air, misalnya saat hujan tentu akan mengurangi biaya pemeliharaan dan tentu saja bahan tersebut akan selalu bersih dan jernih.

Permukaan swabersih bisa dibuat melalui dua cara, yaitu membuat permukaan yang superhidropobik dan superhidropilik. Pada permukaan superhidropobik, air akan berbentuk tetesan karena sudut kontakannya lebih besar dari  $100^\circ$  sehingga tingkat kebasahan permukaan rendah. Partikel-partikel pengotor akan terbawa ketika tetesan air bergulir jatuh. Sedangkan pada permukaan superhidrofilik, air cenderung menyebar rata pada permukaan bahan dari pada membentuk partikel-partikel berupa butiran. Hal ini disebabkan oleh sudut kontak air dengan permukaan rendah ( $<10^\circ$ ) sehingga memiliki kebasahan yang tinggi [1, 2] Penelitian yang telah dilakukan oleh Muthia Widyaningsih menemukan bahwa sudut kontak air di atas permukaan lapisan tipis  $\text{TiO}_2 - \text{SiO}_2$  turun menjadi sekitar  $10^\circ$ , semakin besar kekuatan cahaya UV yang diberikan maka



penurunan sudut kontak air makin cepat [3]. Sifat ini bisa diaplikasikan untuk kaca yang tidak berkabut (anti fogging).

Permukaan superhidrofilik mempunyai afinitas yang lebih tinggi terhadap air dari pada terhadap minyak, sehingga pengotor-pengotor berminyak yang menempel di permukaan bahan dengan mudah rontok, misalnya oleh air hujan [4, 5]. Hal ini tentu akan menjadikan kaca akan selalu bersih dan jernih.

Permukaan superhidrofilik dapat dibuat dengan membuat lapisan tipis yang aktif, misalnya pelapisan dengan bahan semikonduktor. Salah satu semikonduktor yang efektif adalah  $\text{TiO}_2$ , karena memiliki aktivitas fotokatalitik yang tinggi, inert secara biologis dan kimia, stabil terhadap fotokorosi dan korosi kimia serta harganya relatif murah [6]. Saat lapisan  $\text{TiO}_2$  disinari dengan cahaya UV, maka akan terbentuk pasangan *electron-hole* ( $e^-$  dan  $h^+$ , elektron dan lubang positif) di permukaan lapisan. Lubang positif yang terbentuk berinteraksi dengan air atau ion  $\text{OH}^-$  menghasilkan radikal hidroksil ( $\cdot\text{OH}$ ). Radikal hidroksil ini merupakan spesies yang sangat reaktif menyerang molekul-molekul organik dan dapat mendegradasinya menjadi  $\text{CO}_2$  dan  $\text{H}_2\text{O}$  (dan ion halida jika molekul organik mengandung halogen). Oksidasi terhadap molekul organik ini bersifat tidak selektif [7]. Saat kotoran berminyak menempel pada permukaan fotokatalis, maka air tidak bisa sampai ke permukaan sehingga radikal hidroksil tidak terbentuk dan fotokatalis menjadi tidak aktif. Dengan demikian, akan menarik untuk mengetahui proses yang terjadi pada degradasi tanpa melibatkan medium air.

Laporan penelitian tentang metode pelapisan telah banyak dipublikasikan. Beberapa metode telah dipergunakan untuk membuat lapisan tipis (film)  $\text{TiO}_2$ , seperti *spray pyrolysis*, *dip-coating*, CVD (*chemical vapour deposition*), sol-gel atau MOCVD (*metalorganic chemical vapour deposition*), dan APCVD (*atmospheric pressure vapour deposition*) [8], namun diantara metode di atas, metode sol-gel merupakan metode yang terbukti paling mudah dan efisien [9]. Keaktifan fotokatalitik biasanya dipengaruhi oleh struktur kristal, luas permukaan, ukuran partikel, porositas, dan ketebalan film  $\text{TiO}_2$ . Kuantitas tersebut akan berbeda tidak hanya dengan bahan awal yang dipakai, tetapi juga dengan metode pelapisan, proses pengeringan dan perlakuan panas. Film fotokatalis untuk aplikasi lingkungan harus memperlihatkan aktivitas fotokatalitik yang tinggi selain transparansi yang baik. Transparansi merupakan parameter kunci dalam kasus ini, karena ketika ingin mengaplikasikan film fotokatalis di atas kaca jendela, maka film tersebut harus transparan sehingga tidak merusak pandangan mata [10]. Disamping itu, fotokatalis juga harus melekat erat pada permukaan kaca sehingga tidak mudah lepas.

Untuk memperoleh film fotokatalis film  $\text{TiO}_2$  dengan sifat-sifat yang diinginkan, yakni transparan, sangat aktif dan melekat erat pada bahan penyangga, selain perlu melakukan variasi metoda pelapisan juga dapat dilakukan dengan mengkombinasikan  $\text{TiO}_2$  dengan senyawa lain. Salah satu senyawa yang dapat digunakan adalah  $\text{SiO}_2$ , karena  $\text{SiO}_2$  dapat menahan air pada strukturnya, inert, netral, menaikkan daya adsorpsi memiliki luas permukaan yang cukup besar [3, 5, 10]. Dengan

memvariasikan perbandingan  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$  dan variasi metoda pelapisan, maka akan diperoleh film fotokatalis yang lebih aktif. Namun penambahan  $\text{SiO}_2$  akan meningkatkan ketebalan film katalis [9]. Penambahan  $\text{SiO}_2$  juga akan meningkatkan keasaman dari katalis karena meningkatnya jumlah radikal hidroksil pada komposit film  $\text{TiO}_2$  sehingga akan meningkatkan sifat hidrofilik dari film katalis, namun sebaliknya akan mengurangi aktivitas fotokatalitiknya [11].

Laporan penelitian tentang fotodegradasi berbagai senyawa telah banyak dipublikasikan, akan tetapi kebanyakan publikasi tersebut adalah berkaitan dengan pemakaian medium air untuk memperoleh radikal hidroksil sebagai fraksi yang menginisiasi proses degradasi. Publikasi tentang fotodegradasi senyawa organik yang tidak melalui medium air masih belum begitu banyak dilaporkan.

lis Sofyan [10] meneliti tentang fotodegradasi gas asetaldehid dalam reaktor kaca yang dilapisi dengan film  $\text{TiO}_2$  dan diperoleh hasil bahwa film  $\text{TiO}_2$  yang dilapiskan setelah pelapisan  $\text{SiO}_2$  memiliki aktivitas fotokatalitik yang lebih tinggi dalam proses degradasi gas asetaldehid dari film  $\text{TiO}_2$  tanpa pelapisan  $\text{SiO}_2$  sebelumnya. Produk-produk dari degradasi gas asetaldehid yang diperoleh adalah karbon dioksida dan air.

Blount, M.C., [12] meneliti tentang degradasi asetaldehid, asam asetat, aseton dan toluena pada film katalis  $\text{TiO}_2$ . Produk akhir yang dihasilkan adalah  $\text{CO}_2$  dan  $\text{H}_2\text{O}$  dserta film katalis yang dihasilkan lebih ttransparan dan efektif untuk mengukur laju degradasi, selektif, surface

coverage yang tinggi dan pembentukan produk intermediet yang kurang reaktif selama eksperimen.

Parkin, I.P. [13] meneliti tentang film  $\text{TiO}_2 - \text{WO}_3$  dan untuk melihat aktivitas film dicobakan mengukur degradasi asam stearat dan hasil yang diperoleh adalah proses degradasi asam stearat komplit pada menit 40.

Romeas, V., [14] meneliti tentang degradasi asam palmitat pada film  $\text{TiO}_2$  yang dilapiskan pada plat kaca. Produk intermediet yang teridentifikasi berupa aldehid, asam karboksilat rantai lebih pendek, alkohol dan alkana. Produk organik utama yang teridentifikasi dalam fasa gas adalah formaldehid, asetaldehid dan aseton.

Chengyu, W., [15] melaporkan penelitian tentang pengaruh doping cerium pada efisiensi degradasi asam oleat yang dikatalisis oleh film  $\text{TiO}_2$ . Hasil penelitiannya adalah film  $n(\text{Ce})/n(\text{Ti}) = 3\%$  mempunyai efisiensi fotokatalitik tertinggi pada degradasi asam oleat serta suhu optimum untuk perlakuan pelapisan film  $\text{TiO}_2$  yang didoping dengan cerium adalah  $400^\circ\text{C}$ .

Ping, L., [16] mempelajari jalan dari proses degradasi fotokatalitik asam oleat pada material keramik swabersih. Hasil penelitiannya menunjukkan bahwa fotodegradasi asam oleat mengikuti model kinetika orde pertama dan aktivitas fotokatalitik dari keramik swabersih ditentukan oleh struktur kristal, ukuran partikel dan luas permukaan spesifik dari film fotokatalis.

Fujishima, A., dkk. [17] membahas reaksi dekomposisi intermediet tetroksida yang terbentuk dalam reaksi fotokatalitik pada berbagai substrat

yang melibatkan superoksida. Mekanisme degradasi yang dibahasnya diantaranya asam oktanoat yang diinisiasi oleh *hole* dan menghasilkan suatu alkohol dan aldehid.

Publikasi tentang degradasi dari senyawa-senyawa penyusun minyak kelapa sawit belum mendalam diteliti. Penelitian ini bertujuan untuk mengkaji proses fotodegradasi komponen utama asam lemak dari minyak kelapa sawit di atas lapisan tipis  $\text{TiO}_2$  tanpa melibatkan medium air. Komponen utama minyak kelapa sawit terdiri dari asam lemak tak jenuh, yaitu asam oleat ( $\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COOH} = 39 - 45\%$ ), dan asam lemak jenuh, yaitu asam palmitat ( $\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COOH} = 40 - 46\%$ ) [18]. Komponen utama minyak ini diambil sebagai model karena akan diemisikan selama proses memasak makanan sehingga bisa menempel pada sisi dalam kaca jendela dan ditemukan pada sidik jari manusia. Asam palmitat merupakan asam lemak dengan jumlah terbanyak dalam "*human sebum*" dan ditemukan sebagai partikulat asap rokok ( $10 - 155 \mu\text{g}$  per batang rokok) dan juga sebagai zat dengan kelimpahan terbanyak dalam analisa partikel padat troposfer di Kota Los Angeles ( $100 - 250 \text{ ng/ m}^3$ ). Hasil dari pembakaran bahan bakar fosil, kayu dan detritus organik mengandung partikel asam-asam alkanoat termasuk asam palmitat [14].

Senyawa organik terdegradasi oleh *hole* (lubang positif) bila memakai pelarut organik. Bila memakai pelarut air maka degradasi disebabkan secara langsung oleh *hole* dan secara tidak langsung oleh radikal hidroksil. Reaksi yang terjadi merupakan reaksi berantai, sehingga zat organik termineralisasi secara sempurna menjadi  $\text{CO}_2$  dan  $\text{H}_2\text{O}$ . Asam

lemak tergolong ke senyawa non polar dan tidak larut dalam air yang merupakan molekul polar, sehingga menghambat penetrasi molekul air ke permukaan fotokatalis. Bila molekul H<sub>2</sub>O tidak ada maka kemungkinan *hole* atau elektron akan menyerang ikatan paling lemah pada rantai asam lemak. Bila hal ini terjadi maka fotokatalis akan tetap aktif walaupun dalam kondisi tidak ada air. Perubahan yang terjadi pada asam oleat akan dibuktikan melalui instrumen UV-Vis melalui penurunan absorbansi puncak utama. Produk intermediet hasil degradasi dianalisis dengan GC-MS dan perubahan gugus fungsional tahap demi tahap untuk mengkonfirmasi produk intermediet dari GC-MS dibantu dengan *in-situ* FTIR.

Produk intermediet hasil degradasi asam-asam lemak merupakan spesi dengan rantai yang lebih pendek dan lebih polar dari asam lemak sehingga lebih mudah larut dalam air sehingga lebih mudah rontok oleh air hujan pada kaca swabersih. Hal ini merupakan aspek yang esensial berkenaan dengan kemungkinan yang terjadi pada suatu lapisan organik yang menempel pada lapisan TiO<sub>2</sub> bila dikenai oleh sinar matahari.

## 1.2. Perumusan Masalah

Kaca swabersih dibuat dengan melapisankan sol TiO<sub>2</sub> pada permukaan kaca. Kaca yang dilapisi dengan film katalis TiO<sub>2</sub> harus tetap transparan disamping aktivitas fotokatalitik yang tinggi. Untuk itu dilakukan variasi jumlah pelapisan sol TiO<sub>2</sub> sampai diperoleh kaca masih tetap transparan namun aktivitas fotokatalitik tetap tinggi. Karakterisasi film

katalis dilakukan dengan XRD untuk melihat struktur kristal yang terbentuk dan SEM/EDX untuk melihat morfologi permukaan. Hidrofilisitas film katalis  $\text{TiO}_2$  di dilihat dengan mengukur penurunan sudut kontak air di permukaan film katalis dengan alat *Contact Anglemeter* dan transparansi kaca dilihat dengan uji visual dan dibandingkan dengan kaca yang belum dilapisi film katalis  $\text{TiO}_2$ .

Film katalis  $\text{TiO}_2$  di permukaan kaca yang diperoleh diaplikasikan untuk mendegradasi komponen utama minyak kelapa sawit, yaitu asam palmitat sebagai model asam lemak jenuh dan asam oleat sebagai model asam lemak tak jenuh. Proses fotodegradasi di analisis dengan UV-Vis, GC-MS dan *in-situ* FTIR sehingga diperoleh mekanisme degradasi masing-masing asam lemak tersebut.

## 1.2. Hipotesis

Fotodegradasi senyawa organik dalam pelarut organik oleh fotokatalis  $\text{TiO}_2$  bisa berlangsung dimana pada tahap awal *hole* dan elektron yang terbentuk selama radiasi menginisiasi proses degradasi tanpa melibatkan radikal hidroksil dari molekul air

## 1.3. Tujuan Penelitian

Tujuan utama yang akan dilakukan dalam penelitian ini adalah antara lain:

- 1). Membuat film  $\text{TiO}_2$  yang transparan, memiliki aktivitas tinggi yang melekat erat pada bahan penyangga kaca.

- 2). Mengevaluasi mekanisme reaksi dari proses fotodegradasi asam lemak dari minyak kelapa sawit, yaitu asam oleat sebagai model asam lemak tak jenuh dan asam palmitat sebagai model asam lemak jenuh di permukaan fotokatalis  $\text{TiO}_2$ .

### 1.3. Batasan Masalah

Ruang lingkup penelitian ini adalah :

1. Katalis dibuat dengan menggunakan bahan awal titanium tetraisopropoksida yang dipreparasi dengan metode sol-gel
2. Pelapisan katalis pada kaca *soda lime* Plat (SLP) melalui metode pencelupan dengan variasi jumlah pelapisan sebanyak 0, 1, 3, 5 dan 7x.
3. Melakukan karakterisasi film katalis  $\text{TiO}_2$  dengan alat XRD dan SEM/EDAX
4. Melakukan uji hidrofilisitas dengan mengukur penurunan sudut kontak air di permukaan katalis dengan menggunakan alat *Contact Anglemeter*
5. Zat yang digunakan untuk proses fotodegradasi adalah asam palmitat dan asam oleat dalam pelarut *n*-heksana
6. Produk intermediet fotodegradasi asam palmitat dan asam oleat dianalisis dengan UV-Vis, GC-MS dan *in-situ* FTIR



## BAB II

### TINJAUAN PUSTAKA

#### 2.1 Pengertian Fotokatalisis

Fotokatalisis merupakan gabungan dari proses fotokimia dan katalisis. Dalam hal ini diperlukan unsur cahaya dan katalis untuk mempercepat suatu transformasi kimia [19]. Katalis pada proses ini lebih khas disebut fotokatalis karena memiliki kemampuan menyerap foton yang umumnya dimiliki oleh bahan-bahan semikonduktor. Dengan demikian, fotokatalisis dapat pula didefinisikan sebagai suatu proses yang terjadi dengan mendasarkan pada kemampuan ganda dari suatu fotokatalis untuk mengadsorpsi foton secara bersamaan [20].

Berdasarkan tempat terjadinya eksitasi, proses fotokatalisis dapat dikelompokkan menjadi dua proses. Proses pertama, fotoeksitasi awal terjadi dalam molekul yang kemudian berinteraksi dengan keadaan dasar (*ground state*) dari bahan katalis. Proses ini dinyatakan sebagai fotoreaksi yang terkatalisis (*catalyzed photoreaction*). Pada proses kedua, fotoeksitasi awal terjadi dalam bahan katalis dan katalis yang terfotoeksitasi tersebut kemudian mentransfer elektron atau energi ke keadaan dasar dari molekul. Proses ini dinyatakan sebagai fotoreaksi yang tersensitisasi (*sensitized photoreaction*) [19].

Fotokatalisis dibagi menjadi dua macam, yaitu fotokatalisis homogen dan fotokatalisis heterogen. Fotokatalisis homogen adalah proses fotokatalisis dengan bantuan zat pengoksidasi seperti ozon dan

hidrogen peroksida, sedangkan fotokatalisis heterogen dilakukan dengan bantuan semikonduktor yang diiradiasi dengan sinar UV. Contoh semikonduktor yang dapat digunakan untuk proses fotokatalisis heterogen adalah titanium dioksida ( $\text{TiO}_2$ ), seng oksida ( $\text{ZnO}$ ), dan kadmium sulfida ( $\text{CdS}$ ) [21].

## 2.2. Prinsip Dasar Fotokatalisis Heterogen

Sistem fotokatalisis heterogen terdiri dari partikel semikonduktor yang kontak dengan medium gas atau cairan. Penyinaran katalis dengan cahaya UV akan menyebabkan proses fotoeksitasi yang bisa memicu proses lanjutan seperti reaksi redoks dan transformasi molekular.

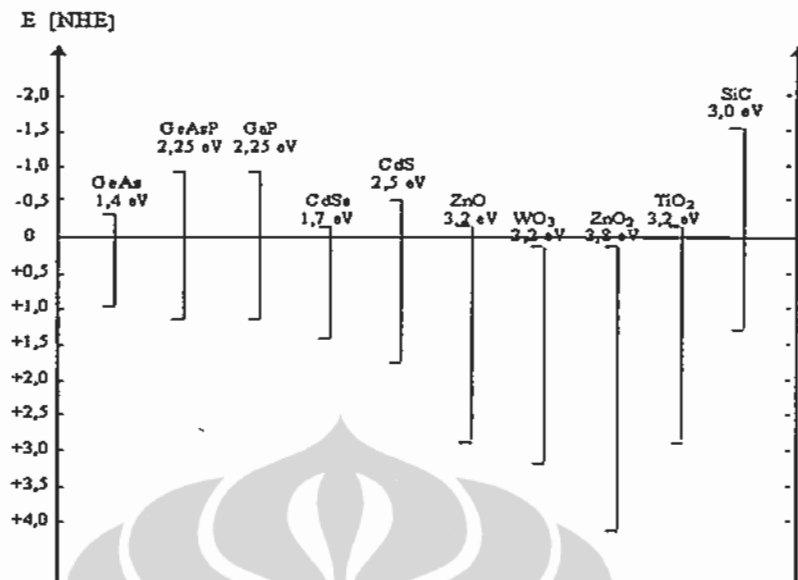
Bahan semikonduktor memiliki daerah energi kosong (*void energy region*). Dalam daerah tersebut tidak tersedia tingkat-tingkat energi untuk rekombinasi elektron dan *hole* yang diproduksi oleh proses fotoeksitasi. Daerah kosong tersebut memanjang dari puncak pita valensi terisi (*filled valency band*) hingga dasar pita konduksi kosong (*vacant conduction band*) disebut celah pita (*band gap*). Celah pita tersebut menentukan sensitifitas panjang gelombang semikonduktor yang bersangkutan terhadap radiasi [19].

Energi pita valensi dan konduksi dari semikonduktor akan mengontrol kemampuan semikonduktor tersebut untuk melakukan proses transfer muatan yang diinduksi oleh radiasi ke molekul yang teradsorpsi di atas permukaan. Dalam hal ini, level potensial yang relevan untuk molekul penerima muatan harus terletak di bawah pita konduksi semikonduktor,

sebaliknya level potensial dari donor harus terletak di atas level potensial pita valensi semikonduktor [19].

Banyak semikonduktor oksida logam dan sulfida logam yang memiliki energi celah yang cukup untuk mengkatalisis reaksi kimia, seperti  $\text{TiO}_2$  ( $E_g = 3,2 \text{ eV}$ ),  $\text{CdS}$  ( $E_g = 2,5 \text{ eV}$ ),  $\text{ZnS}$  ( $E_g = 3,6 \text{ eV}$ ),  $\text{SrTiO}_3$  ( $E_g = 2,0 \text{ eV}$ ) dan lain-lain. Besarnya energi celah, posisi pita valensi, pita konduksi, dan perbandingan dengan besarnya potensial redoks relatif terhadap elektroda hidrogen (potensial hidrogen Nernst) dari beberapa semikonduktor dapat dilihat pada Gambar 2.1 [19].

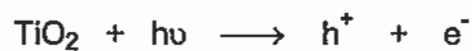
Hampir semua material yang terdapat pada Gambar 2.1 dapat digunakan untuk reaksi fotokatalitik, namun beberapa semikonduktor tersebut kurang cocok digunakan sebagai katalis karena sifatnya yang kurang menguntungkan. Semikonduktor logam sulfida bersifat tidak stabil dan mudah mengalami korosi fotoanoda. Besi oksida memiliki energi celah yang terlalu besar dan dapat mengalami korosi fotokatoda. Zeng oksida tidak stabil secara kimia karena mudah larut dalam air membentuk  $\text{Zn(OH)}_2$  pada permukaan partikel, sehingga pemakaian dalam waktu lama menyebabkan deaktivasi katalis. Semikonduktor  $\text{TiO}_2$  merupakan katalis yang paling sesuai untuk proses fotokatalitik karena  $\text{TiO}_2$  bersifat inert secara biologi, stabil terhadap fotokorosi dan korosi kimia serta harganya relatif murah [6].



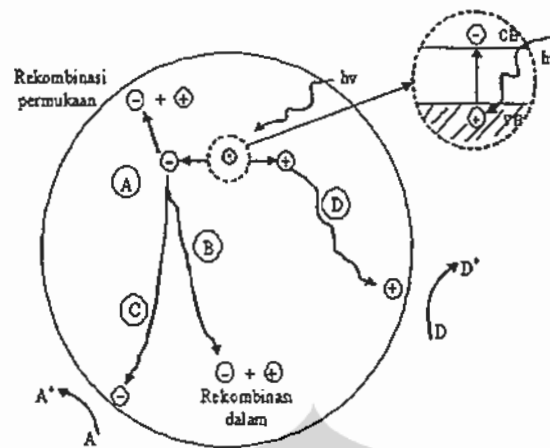
Gambar 2.1. Posisi energi celah pita beberapa semikonduktor dalam larutan pH 1

### 2.3. Fotokatalisis TiO<sub>2</sub>

Fotokatalisis TiO<sub>2</sub> telah banyak dipakai untuk mengatasi masalah-masalah lingkungan seperti detoksifikasi udara dan air. Sebagai semikonduktor, TiO<sub>2</sub> mempunyai celah pita sebesar 3,2 eV yang bila disinari dengan sinar UV berenergi > 3,2 eV atau pada panjang gelombang < 388 nm akan menghasilkan pasangan elektron (e<sup>-</sup>) dan *hole* (h<sup>+</sup>), seperti pada persamaan berikut [22].



Mekanisme terbentuknya pasangan elektron-*hole* pada partikel semikonduktor TiO<sub>2</sub> diilustrasikan seperti Gambar 2.2 di bawah.

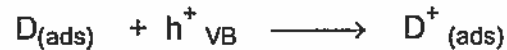
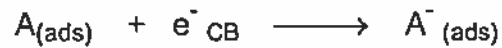


Gambar 2.2. Skema proses fotoeksitasi pada bahan semikonduktor [19]

Bila partikel  $\text{TiO}_2$  disinari UV, maka elektron pada pita valensi (*valence band, VB*) akan mengadsorpsi sinar tersebut dengan energi yang lebih besar atau sama dengan celah pita  $\text{TiO}_2$ . Energi tersebut digunakan oleh elektron untuk berpindah ke pita konduksi (*conduction band, CB*) dan meninggalkan *hole* positif pada VB. Pasangan elektron-*hole* yang terbentuk sebagian berekombinasi di dalam partikel (jalur B), sebagian lagi berekombinasi di permukaan partikel (jalur A), dan sebagian lagi sampai ke permukaan partikel tanpa mengalami rekombinasi. Reaksi rekombinasi pasangan  $e^-/h^+$  dapat dilihat pada persamaan berikut ini [19].



Elektron yang sampai ke permukaan partikel (jalur C) akan mereduksi molekul teradsorpsi di permukaan, sedangkan *hole* yang sampai ke permukaan partikel (jalur D) akan mengoksidasi molekul yang ada di permukaan partikel [19].



Adanya Air yang teradsorpsi di permukaan  $TiO_2$  akan dioksidasi oleh *hole* sehingga terbentuk radikal hidroksil. Radikal hidroksil bereaksi dengan molekul-molekul organik dan mendegradasinya menjadi  $CO_2$  dan  $H_2O$  serta ion-ion halida jika molekul organik mengandung atom-atom halogen. Sedangkan elektron akan bereaksi dengan oksigen untuk membentuk ion superoksida.

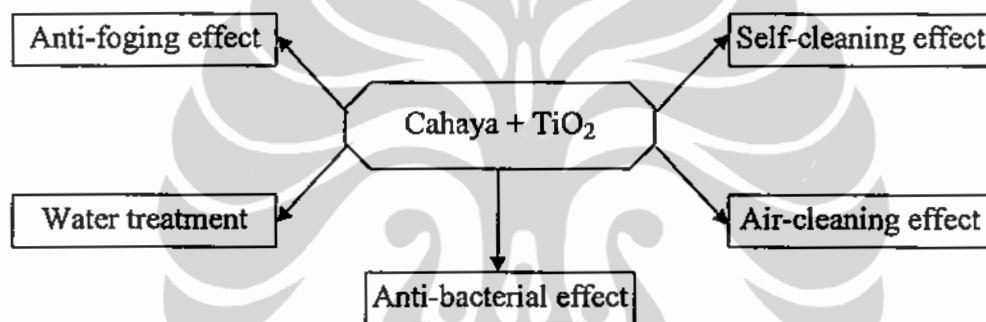


#### 2.4. Aplikasi $TiO_2$

Semikonduktor  $TiO_2$  merupakan semikonduktor yang paling sesuai untuk aplikasi lingkungan secara luas. Adapun keunggulan  $TiO_2$  dibandingkan fotokatalis semikonduktor lainnya adalah sebagai berikut [6].

1. Mempunyai celah pita yang besar (3,2 eV untuk anatase dan 3,0 eV untuk rutile), sehingga memungkinkan terjadinya banyak eksitasi elektron ke pita konduksi dan pembentukan *hole* pada pita valensi saat diinduksi cahaya ultraviolet.
2.  $TiO_2$  mempunyai sifat stabil terhadap cahaya (fotostabil)

3. Mampu menyerap sinar UV dengan baik.
4. Bersifat inert dalam reaksi
5. Tidak beracun dan tidak larut dalam kondisi eksperimen
6. Memiliki kemampuan oksidasi yang tinggi, termasuk zat organik yang sulit terurai seperti haloaromatik, polimer, herbisida dan pestisida
7. Konsumsi energi yang rendah sehingga biaya yang diperlukan juga rendah



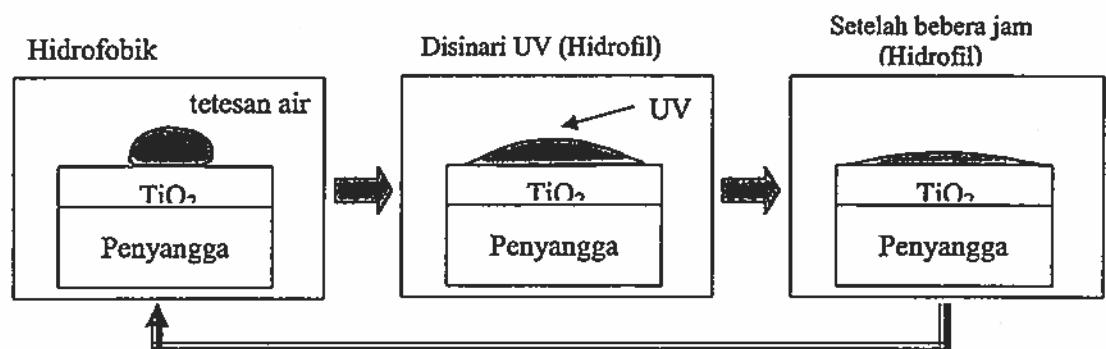
Gambar 2.3. Berbagai aplikasi dari  $\text{TiO}_2$  [4]

Karena  $\text{TiO}_2$  bila disinari dengan UV dapat menghasilkan pasangan elektron-hole, maka dalam katalis semikonduktor  $\text{TiO}_2$  dapat terjadi reaksi oksidasi dan reduksi (redoks) sekaligus. Reaksi-reaksi ini bisa diaplikasikan untuk detoksifikasi air (*water treatment*), detoksifikasi udara (*air cleaning effect*) dan membunuh bakteri (*antibacterial effect*). Disamping itu, karena film  $\text{TiO}_2$  di permukaan bahan juga menyebabkan sudut kontak air turun menjadi lebih kecil dari  $10^\circ$  (sifat superhidrofilik), maka  $\text{TiO}_2$  juga bisa diaplikasikan untuk menghilangkan kabut pada kaca (*anti-fogging effect*) dan kaca yang bisa dengan mudah dibersihkan (*self-cleaning effect*) [4, 5].

## 2.5. Sifat Superhidrofilik

Permukaan suatu bahan dapat ditempeli oleh air dengan sudut kontak hingga beberapa puluh derajat. Pada kaca atau benda-benda anorganik, air mempunyai sudut kontak berkisar antara  $20^{\circ}$  hingga  $30^{\circ}$ , sedangkan pada plastik sekitar  $70^{\circ}$  sampai  $90^{\circ}$ . Pada plastik yang sukar ditempeli air seperti resin silikon dan fluoro resin, sudut kontak dapat lebih besar dari  $90^{\circ}$ . Hampir tidak ada zat yang mempunyai sudut kontak kurang dari  $10^{\circ}$  [1, 2, 4].

Sudut kontak air pada lapisan tipis  $\text{TiO}_2$  di permukaan benda adalah sekitar puluhan derajat. Bila disinari dengan UV, sudut kontak akan turun dan air cenderung menyebar rata pada permukaan bahan daripada membentuk partikel-partikel berupa butiran. Akhirnya sudut kontak air akan mendekati  $0^{\circ}$ , dan pada keadaan ini permukaan bahan menjadi sama sekali tidak menolak air dan dinamakan berada dalam keadaan superhidrofilik. Bahan tersebut akan bertahan beberapa jam dengan sifat tersebut, meskipun sinar UV dipadamkan. Perlahan dalam keadaan gelap permukaan tersebut akan bersifat hidrofobik lagi, namun sifat superhidrofilitas dapat diperoleh kembali dengan bantuan sinar UV [1, 4].



Gambar 2.4. Sifat superhidrofilisitas pada permukaan lapisan  $\text{TiO}_2$  di bawah pengaruh sinar UV



Turunnya sudut kontak air di permukaan  $\text{TiO}_2$  disebabkan oleh terbentuknya pasangan elektron-hole, dimana *hole* bereaksi dengan oksigen sehingga terbentuk permukaan kosong oksigen dan elektron bereaksi dengan ion logam ( $\text{Ti}^{4+}$ ) sehingga terbentuk ion ( $\text{Ti}^{3+}$ ) atau permukaan perangkap elektron [1, 2].



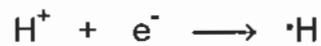
Selama penyinaran dengan UV, maka konsentrasi  $\text{Ti}^{3+}$  meningkat akibat reduksi dari  $\text{Ti}^{4+}$  dan  $\text{Ti}^{3+}$  yang terbentuk selanjutnya bereaksi dengan molekul oksigen.



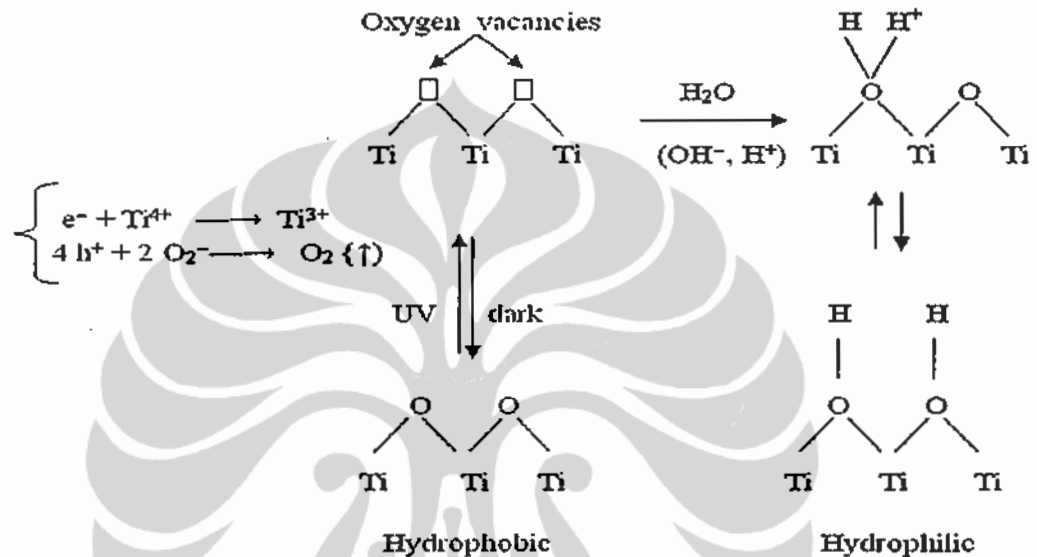
*Hole* ( $h^+$ ) mengoksidasi oksigen yang berasal dari *bridging site oxygen* pada kristal  $\text{TiO}_2$ . Hasil oksidasi, yaitu oksigen akan dilepaskan dan menghasilkan *oxygen vacancies*.



Dengan adanya *oxygen vacancies* ini permukaan menjadi hidrofilik karena air dapat dengan mudah mengisi tempat lowong dan menghasilkan group OH terabsorpsi (*chemisorbed water*) yang membentuk monolayer pada permukaan  $\text{TiO}_2$ . Sedangkan  $\text{H}^+$  dari air mengikuti reaksi di bawah ini.



Mekanisme lengkap yang terjadi digambarkan pada Gambar 2.5



Gambar 2.5 Fenomena hidrofilisitas pada fotokatalis TiO<sub>2</sub> [2]

Sementara itu, molekul air dapat berkoordinasi dengan tempat yang kosong oksigen sehingga penyerapan air bertambah. Hal ini yang menjadi penyebab bertambahnya efek hidrofilik pada permukaan TiO<sub>2</sub>. Sifat hidrofilik ini akan kembali ke keadaan semula bila lampu UV dipadamkan dan ketersediaan oksigen yang cukup di sekitar permukaan TiO<sub>2</sub>, dimana oksigen akan mengisi kembali kekosongan yang terjadi. Penelitian yang telah dilakukan oleh Muthia Widyaningsih [3] menemukan bahwa sudut kontak air di atas permukaan lapisan tipis TiO<sub>2</sub> – SiO<sub>2</sub> turun menjadi sekitar 10<sup>0</sup>, semakin besar kekuatan cahaya UV yang diberikan

maka penurunan sudut kontak air makin cepat. Hasil lainnya adalah bila lapisan  $\text{TiO}_2 - \text{SiO}_2$  diletakkan di tempat gelap, maka sudut kontak mencapai  $70^\circ$  dalam waktu 2 jam.

Permukaan superhidrofilik mempunyai afinitas yang lebih tinggi terhadap air daripada terhadap minyak, sehingga kotoran-kotoran yang berminyak, misalnya kotoran dari sisa pembakaran kendaraan bermotor yang mengandung komponen-komponen berminyak atau minyak yang menempel pada dinding keramik dapur akibat pengorengan akan lebih mudah dibersihkan dengan air [4].

## 2.6. Metoda Pelapisan $\text{TiO}_2$ Pada Bahan Penyangga Kaca

Serbuk  $\text{TiO}_2$  terutama dalam bentuk anatase, merupakan katalis yang paling banyak digunakan dalam reaksi-reaksi fotokatalitik karena luas permukaannya lebih besar dan stabilitas kimianya yang baik. Dekomposisi fotooksidatif senyawa-senyawa organik dalam sistem suspensi partikel-partikel  $\text{TiO}_2$  telah banyak diteliti. Proses ini didasarkan pada daya oksidatif yang kuat dari pasangan elektron - *hole* yang dihasilkan di atas permukaan  $\text{TiO}_2$ . Akan tetapi, selalu muncul berbagai masalah teknis jika menggunakan serbuk dalam proses-proses fotoelektrokimia, yakni [3]:

1. Sulitnya pemisahan katalis dari suspensi setelah selesainya reaksi katalitik

2. Partikel-partikel yang tersuspensi cenderung mengumpal terutama pada konsentrasi lebih tinggi
3. Kedalaman penetrasi sinar UV dalam sistem suspensi terbatas
4. Suspensi serbuk  $\text{TiO}_2$  tidak mudah diterapkan untuk sistem aliran yang kontinu

Untuk menghindari berbagai masalah teknis tersebut, maka salah satu pendekatan yang diambil adalah dengan melakukan preparasi katalis  $\text{TiO}_2$  dalam bentuk film. Aktivasi fotoeksitasi  $\text{TiO}_2$  bentuk film sangat bervariasi dan bergantung pada berbagai faktor, seperti struktur kristalnya (rutile atau anatase), luas permukaan, diameter partikel (*cluster*), porositas, kerapatan gugus hidroksil, serta ketebalan film. Beberapa metoda telah dipergunakan untuk mepreparasi film-film  $\text{TiO}_2$ , yang bisa dilihat pada Tabel 2.1.

Metoda pelapisan lain yang telah dikembangkan antara lain adalah *spray pyrolysis* pada bahan penyangga gelas dan APVCD (*atmospheric pressure vapour deposition*).

Aktivasi fotokatalitik dari film  $\text{TiO}_2$  yang dihasilkan biasanya dipengaruhi oleh struktur kristal, luas permukaan, ukuran partikel, porositas, dan ketebalan film. Kuantitas tersebut akan berbeda tidak hanya dengan bahan awal yang dipakai tetapi juga dengan metoda pelapisan, proses pengeringan dan perlakuan panas [10].

Film fotokatalis bila diaplikasikan untuk lingkungan harus memperlihatkan aktivitas fotokatalitik yang tinggi selain transparansi yang baik. Dalam hal ini transparansi merupakan parameter kunci, karena

ketika kita ingin mengaplikasikan film fotokatalis di atas kaca, seperti kaca jendela, maka film tersebut harus transparan sehingga tidak merusak pandangan mata [10]. Disamping itu, film  $\text{TiO}_2$  juga harus melekat kuat pada permukaan kaca sehingga tidak mudah lepas.

**Tabel 2.1. Metoda pelapisan  $\text{TiO}_2$  dan bahan penyangga yang dilapisi**

No.	Metoda Immobilisasi	Bahan Penyangga
1	Pencelupan	Gelas berpori Tabung kaca Pelat kaca Fiber gelas Timah oksida Gelas Silica gel
2	Sol-gel	Quartz Fiber Optik Gelas berpori Silika gel Pelat kaca Timah oksida Gelas
3	Oksidasi dari logam induk secara elektrokimia	Titanium
4	Termal	Titanium Aloy Titanium
5	Anodisasi $\text{TiCl}_2$	Timah oksida Gelas Ti, Pt, and Au
6	Pelapisan elektroporetik	Stainless steel
7	Penyemprotan plasma	Aloy Titanium
8	Semprotan serbuk aerosol	Gelas berpori
9	Pemusingan	Gelas Quartz
10	Pelapisan fasa cair	Pelat kaca

Sumber : J.A. Byrne, et al (1998) [25]

### 2.7. Proses Sol Gel [25, 26]

Proses sol gel merupakan suatu teknik yang sering digunakan dalam pembuatan bubuk keramik dan gelas dengan cara pengubahan sol

menjadi gel melalui reaksi hidrolisis-kondensasi. Sol adalah suatu sistem yang memungkinkan spesi kimia padat tersuspensi stabil dalam larutan, sedangkan gel merupakan cairan yang terjebak dalam jaringan partikel padat. Pembentukan gel terjadi ketika sol terdestabilisasi. Keadaan sol yang tidak stabil ini juga dapat membentuk endapan spesies sol sebagai partikel agregat maupun endapan sol sebagai partikel bukan agregat.

Proses sol gel dapat dipengaruhi oleh beberapa faktor, yakni konsentrasi dan tipe prekursor yang digunakan, temperatur, sifat dan jenis pelarut serta pengadukan. Pembentukan gel dari sol dapat berlangsung hanya dalam beberapa detik, namun ada pula yang berlangsung hingga beberapa hari. Proses sol gel itu sendiri meliputi reaksi hidrolisis dan kondensasi yang berlangsung secara simultan selama pembuatannya, tetapi ada kemungkinan satu tahapan berlangsung lebih dominan dari pada tahapan lain.

Melalui proses sol-gel, diharapkan jaringan anorganik yang diperoleh melalui reaksi hidrolisis dan kondensasi dapat dikontrol dan dimodifikasi. Keuntungan yang dapat diperoleh adalah material yang terbentuk mempunyai homogenitas dan kemurnian yang tinggi, proses pembentukan struktur dapat diatur, kondisi sintesis dapat divariasikan, dan dapat digunakan untuk pembentukan lapisan tipis yang transparan dan berpori.

Lapisan tipis pada permukaan substrat dapat dibentuk melalui cara membasahi permukaan dengan cairan yang mengandung materi yang diinginkan, biasanya dalam bentuk larutan prekursor. Ketika pelarut

menguap, maka lapisan tipis dari materi akan tertinggal. Lapisan tipis yang melekat pada substrat tersebut akan mengalami hidrolisis dan kondensasi membentuk gel.

Aplikasi dari metoda sol gel ini antara lain sintesis semikonduktor, pembuatan keramik berkualitas tinggi, pelapisan kaca, dan pelapisan piringan optik sebagai media penyimpan. Saat ini telah banyak publikasi penelitian tentang proses ini dan juga telah banyak yang dikomersialkan.

## 2.8. Asam Lemak

Asam palmitat (asam heksadekanat) sebagai asam lemak jenuh dan asam oleat (asam 9-oktadekanat) sebagai asam lemak tidak jenuh merupakan asam-asam yang dominan dalam minyak kelapa sawit. Kedua asam lemak tersebut banyak digunakan sebagai bahan baku dalam industri kimia. Rata-rata komposisi asam lemak minyak kelapa sawit terdapat pada Tabel 2.2.

Asam palmitat mempunyai rumus molekul  $C_{15}H_{33}COOH$  dan mempunyai nama lain asam heksadekanat. Asam palmitat merupakan komponen utama asam lemak jenuh pada minyak kelapa sawit, yaitu sebesar 40 – 46%. Asam palmitat ditemukan sebagai partikulat asap rokok (10 – 155  $\mu g$  per batang rokok) dan juga sebagai zat dengan kelimpahan terbanyak dalam analisa partikel padat troposfer di Kota Los Angeles (100 – 250  $ng/m^3$ ) serta ditemukan pada sidik jari manusia. Hasil dari pembakaran bahan bakar fosil, kayu dan detritus organik mengandung partikel asam-asam alkanat termasuk asam palmitat [14].

Tabel 2.2 Komposisi asam lemak minyak kelapa sawit [18]

Asam lemak	Rumus kimia	Jumlah (%)
Asam kaproat	C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> COOH	–
Asam kaprilat	C <sub>7</sub> H <sub>15</sub> COOH	–
Asam laurat	C <sub>11</sub> H <sub>23</sub> COOH	–
Asam miristat	C <sub>13</sub> H <sub>27</sub> COOH	1,1 – 2,5
Asam palmitat	C <sub>15</sub> H <sub>31</sub> COOH	40 – 46
Asam stearat	C <sub>17</sub> H <sub>35</sub> COOH	3,6 – 4,7
Asam oleat	C <sub>17</sub> H <sub>33</sub> COOH	39 – 45
Asam linoleat	C <sub>17</sub> H <sub>31</sub> COOH	7 – 11

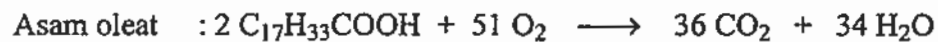
Komponen minyak kelapa sawit dari asam lemak tidak jenuh yang paling besar adalah asam oleat. Rumus struktur dari asam oleat adalah : CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>7</sub>CH=CH(CH<sub>2</sub>)<sub>7</sub>COOH. Senyawa ini dalam bentuk cis diberi nama asam oleat sedangkan dalam bentuk trans diberi nama asam elaidat [28, 29].

### 2.9. Mekanisme Degradasi Asam Lemak

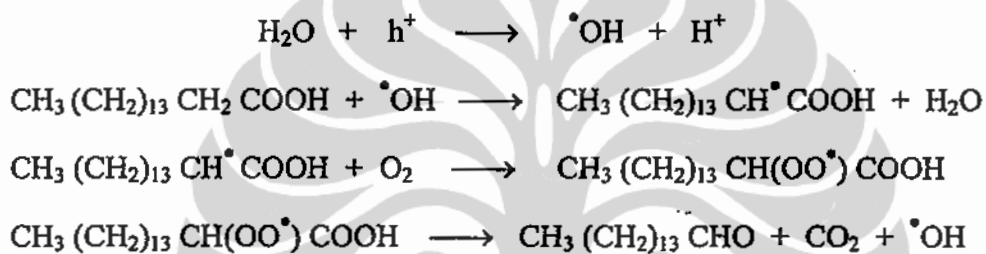
Asam lemak terdegradasi oleh *hole* (lubang positif) bila memakai pelarut organik [23]. Bila memakai pelarut air maka degradasi disebabkan secara langsung oleh *hole* dan secara tidak langsung oleh radikal hidroksil. Reaksi yang terjadi merupakan reaksi berantai, sehingga asam lemak termineralisasi secara sempurna menjadi CO<sub>2</sub> dan H<sub>2</sub>O. Mekanisme reaksi degradasi komponen utama minyak kelapa sawit adalah :





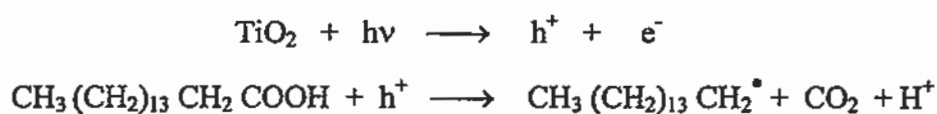


Mekanisme fotodegradasi asam lemak (asam palmitat) dengan radikal hidroksil adalah melalui penyerangan radikal hidroksil tersebut pada rantai alkil dari asam lemak dan membentuk suatu alkanal dengan jumlah atom C berkurang satu dari asam lemak asal [6, 14, 17] :



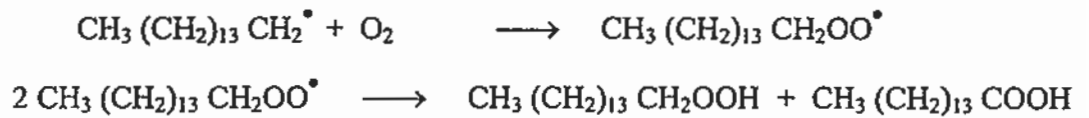
Radikal hidroksil yang terbentuk di akhir reaksi akan mengulangi proses selanjutnya menyerang radikal alkil dari asam lemak sampai asam lemak tersebut termineralisasi sempurna menjadi  $CO_2$  dan  $H_2O$ .

Mekanisme fotodegradasi asam lemak (asam palmitat) dengan *hole* yang terbentuk bisa melalui proses dekarboksilasi Kolbe dengan membentuk radikal alkil [6, 14, 17] :

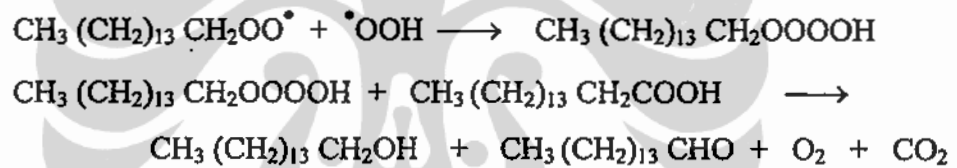


Penambahan oksigen pada radikal alkil akan menghasilkan alkil peroksida. Gabungan 2 molekul alkil peroksida akan menghasilkan asam pentadekanoat, di mana terjadi pengurangan satu atom C dari asam

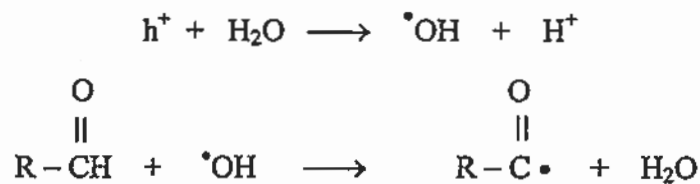
lemak induk. Mekanisme ini akan berjalan terus sampai asam palmitat termineralisasi menjadi  $\text{CO}_2$  dan  $\text{H}_2\text{O}$ .



Mekanisme lain adalah melalui alkil peroksida yang bereaksi dengan radikal superoksida dan membentuk suatu tetraoksida. Tetraoksida selanjutnya bereaksi dengan molekul asam palmitat lain untuk menghasilkan pentadekanal.

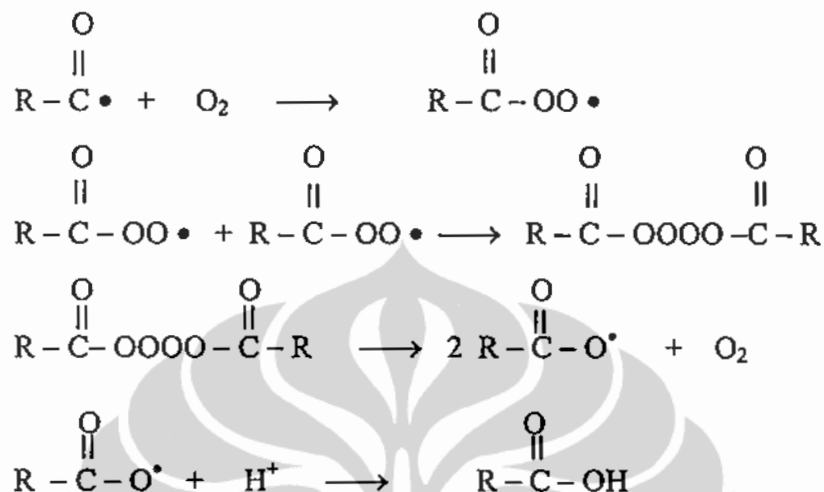


Pentadekanal selanjutnya akan bereaksi dengan radikal hidroksil yang berasal dari molekul air di udara dan membentuk radikal pada rantai alkil.



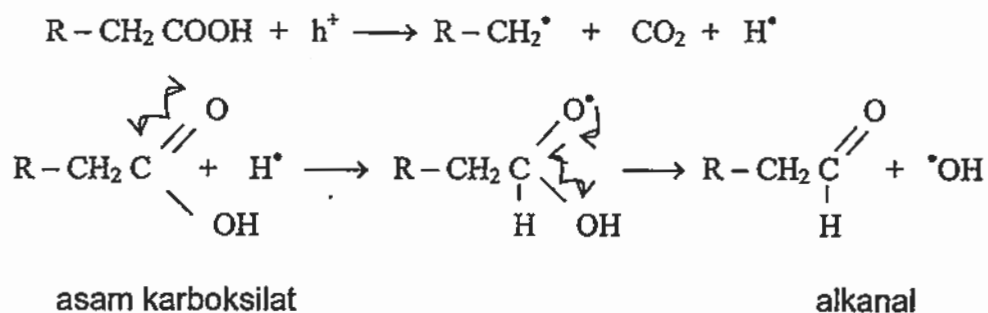
Radikal alkil yang terbentuk akan bereaksi dengan oksigen membentuk alkil peroksida. Alkil peroksida bisa mengambil satu atom H dari molekul asam yang lain untuk membentuk hidroperoksida atau berekombinasi dengan radikal alkil peroksida yang lain atau berekombinasi dengan

radikal hidroperoksi yang terbentuk dari elektron pita konduksi, oksigen dan proton.

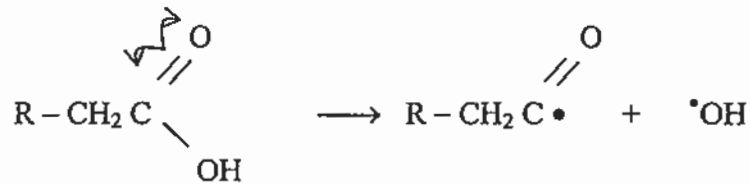
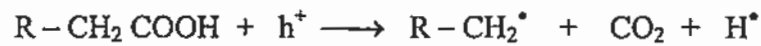


Asam karboksilat dengan jumlah atom C berkurang satu dari asam karboksilat induk akan mengalami mekanisme yang sama sampai termineralisasi menjadi  $\text{CO}_2$  dan  $\text{H}_2\text{O}$ .

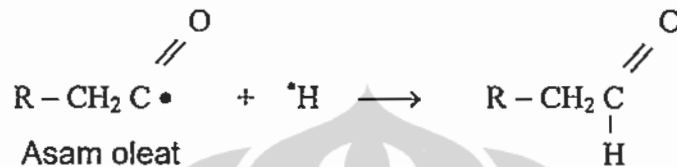
Mekanisme reaksi asam karboksilat menjadi alkanal tanpa kehilangan satu atom C pada rantai alkilnya bisa melalui tahap-tahap berikut ini.



Atau bisa juga melalui lepasnya radikal hidroksil lebih dulu dari asam, lalu radikal H menyerang atom C radikal pada rantai asam karboksilat.



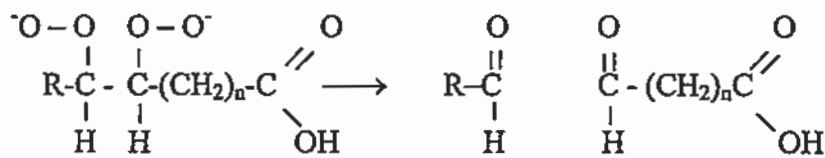
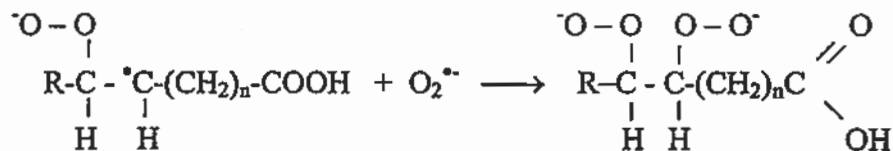
Asam karboksilat



Asam oleat

Alkanal

Putusnya ikatan rangkap pada rantai alkil asam karboksilat memberikan produk intermediet asam  $\omega$ -oksonoat dan alkanal mengikuti mekanisme berikut [37]. Elektron bereaksi dengan oksigen dan membentuk radikal superoksida lalu radikal ini akan menyerang ikatan rangkap pada rantai asam karboksilat dan membentuk radikal pada rantai alkilnya.



Alkanal

$\omega$ -oksonoat

## 2.10. Spektrometri Massa

Creswell, C. J., dkk. [30] menyatakan bahwa prinsip pengoperasian spektrometri massa adalah sebagai berikut.

1. Sampel cair diuapkan dalam vakum di dalam wadah yang dipanaskan, Uap yang dihasilkan dimasukkan ke dalam ruang pengionan. Pemanasan wadah seringkali diperlukan untuk mempermudah penguapan, terutama bila sampel mempunyai titik didih tinggi. Sampel padat dimasukkan ke dalam ruang pengion dengan meletakkannya pada ujung alat pemasukkan sampel.
2. Di dalam sumber ion, sampel dibom dengan arus elektron yang berenergi 70 eV. Energi yang diserap oleh molekul mendorong pengionan karena pembebasan elektron dari orbital mengikat dan orbital tak mengikat. Ion yang terbentuk karena pembebasan satu elektron dari molekul asal disebut ion molekul atau ion induk. Beberapa ion molekul terpecah menjadi ion anak yang lebih kecil dan pecahan netral. Ion positif dan ion negatif keduanya terbentuk tetapi yang diperlukan hanya ion positif. Potensial positif yang kecil digunakan untuk menolak ion positif dari ruang pengionan.
3. Suatu lempeng pemercepat yang mempunyai potensial positif 2.000 volt digunakan untuk mempercepat ion positif dalam tabung memasuki daerah medan magnet.
4. Ion dibelokkan berbeda-beda oleh medan magnet tergantung kepada perbandingan massa/muatan.

Analisis sampel dengan menggunakan spektrometri massa akan memberikan spektra massa berupa pola fragmentasi yang khas pada senyawa yang berguna untuk mengidentifikasi senyawa tersebut. Identifikasi dapat dilakukan dengan membandingkan spektra massa dari sampel dengan spektra massa standar dari TNO dan NIST yang terdapat dalam perpustakaan komputer (*Library searching*) atau membandingkan dengan spektra massa yang dilaporkan dalam jurnal dan buku-buku. Identifikasi senyawa tersebut bersifat tentatif.

Spektrometer massa memiliki keunggulan, yaitu jumlah sampel yang diperlukan sangat kecil (skala mikrogram). Kemampuannya menentukan bobot molekul (BM) dari suatu senyawa dan kemampuan menghasilkan pola fragmentasi yang khas bagi suatu senyawa. Dalam menginterpretasi spektrum massa, identifikasi ion molekul ( $M^+$ ) menentukan bobot molekul. Ion molekul setelah terbentuk dapat mengalami fragmentasi dan penataan ulang. Proses-proses ini berjalan dengan sangat cepat ( $10^{-10}$  –  $10^{-5}$  detik). Partikel ion molekul yang berumur lebih panjang dapat terdeteksi, sedangkan yang berumur lebih pendek tidak dapat terdeteksi sehingga dalam beberapa hal, ion molekul molekul terlalu pendek usianya sehingga tidak dapat terdeteksi dan hanya produk-produk fragmentasinya yang dapat terdeteksi. Ion-ion fragmen ini dapat dijasikan informasi untuk menduga dan mendeteksi bagaimana fragmen-fragmen tersebut berkaitan satu terhadap yang lainnya sehingga sesuai dengan struktur molekul asal [31].

### 2.11. FTIR (*Fourier Transform Infrared*)

Spektrum IR suatu senyawa memberi informasi tentang struktur molekul dan sifat-sifat kimianya. Umumnya spektrum diperoleh dari pengukuran absorpsi radiasi inframerah. Spektrometri inframerah suatu molekul tertentu unik, dan diaplikasikan untuk mengidentifikasi struktur molekul materi organik, poliatom anorganik maupun senyawa organologam. Hampir semua molekul menyerap radiasi inframerah, kecuali senyawa diatomik seperti oksigen, nitrogen dan hidrogen. Spektrum IR senyawa poliatomik lebih rumit karena banyaknya transisi vibrasional dan adanya overtone, jumlah dan perbedaan ikatan [32, 33].

Untuk karakterisasi struktur yang dapat memberikan informasi berdasarkan ikatan yang terdapat dalam suatu sampel, digunakan FTIR (*Fourier Transform Infrared*). Kegunaannya adalah untuk menyediakan informasi tentang macam-macam molekul dalam sampel yang digunakan.

Prinsip kerja FTIR adalah sebagai berikut: energi sinar inframerah yang diemisikan dari sumber mengalir melalui suatu bagian yang disebut optik spektrometer. Gelombang sinar lalu mengalir melalui interferometer, dimana sinar tersebut dipisahkan dan digabungkan lagi untuk menghasilkan suatu pola interferensi. Gelombang sinar ditransmisikan dan diukur oleh detektor yang akan menghasilkan suatu daerah waktu yang disebut interferogram berupa pola interferensi. *Analog Digital Converter* (ADC) lalu mengubah pengukuran menjadi suatu format digital yang dapat digunakan oleh komputer. *Fast Fourier Transform* (FFT) akan merubah interferogram menjadi pita spektrum tunggal. Software

menampilkan informasi Fourier dan hasil tampilan yang disebut spektrum muncul pada layar komputer. Spektrum sebenarnya berbentuk grafik sampel dengan banyaknya cahaya yang diserap (ditransmisikan) oleh sampel pada panjang gelombang (frekuensi) berbeda sepanjang spektrum. Ukuran dan posisi puncak-puncak spektrum memberikan petunjuk dalam mengidentifikasi sampel.

Tabel 2.3. Daerah bilangan gelombang gugus fungsional yang penting [32]

Gugus Fungsi	Daerah, $\bar{\nu}$
C-H	3000 – 3100 $\text{cm}^{-1}$ ( $\text{sp}^2$ ) 2800 – 3000 $\text{cm}^{-1}$ ( $\text{sp}^3$ )
C=O	1600 – 1800 $\text{cm}^{-1}$ Asam: 1700 – 1725 $\text{cm}^{-1}$ Ester: 1740 – 1750 $\text{cm}^{-1}$ Aldehid: 1720 – 1740 $\text{cm}^{-1}$ Keton: 1705 – 1725 $\text{cm}^{-1}$ Amida: 1640 – 1670 $\text{cm}^{-1}$
O-H (alkohol)	3200 – 3600 $\text{cm}^{-1}$ Bentuk monomerik: tajam, ikatan H kemudian melebar
COOH (asam)	2400 – 3400 $\text{cm}^{-1}$ Sangat lebar, intensitas medium
C-O	1000 – 1300 $\text{cm}^{-1}$ Sering sulit diamati tergantung pada daerah sidik jari
N-H	3300 - 3500 $\text{cm}^{-1}$ Biasanya lebih tajam dari OH
N-H <sub>2</sub>	Doublet 3100 - 3500 $\text{cm}^{-1}$

Apabila suatu struktur molekul dikenai sinar inframerah maka gugus fungsional yang ada akan memiliki sejumlah besar mode vibrasi, yaitu *stretching*, *bending*, *twisting*, *rocking* dan *wagging* [34]. *Stretching* menghasilkan sebuah perubahan panjang ikatan dan *bending*



menghasilkan perubahan sudut ikatan. Pergerakan *stretching* membutuhkan energi lebih besar dari *bending*. Semakin tinggi bilangan gelombang menunjukkan semakin semakin besar energi yang dibutuhkan untuk menghasilkan pergerakan itu. Sebuah molekul hanya menyerap frekwensi cahaya IR sesuai dengan vibrasi yang menyebabkan perubahan momen dipol molekul tersebut [34].



## BAB III

### METODE PENELITIAN

#### 3.1 Bahan Penelitian

##### 3.1.1. Bahan

Bahan yang digunakan dalam penelitian ini adalah titanium tetra isopropoksida ( $\text{Ti}(\text{O}_i\text{Pr})_4$ ), titanium dioksida degussa P-25, *n*-metanol, aseton, *n*-hexana, asam oleat, asam palmitat, asam nitrat, kalium dikromat, aquades dan *Soda lime plate* (SLP) ukuran 7,5 cm x 2,5 cm.

##### 3.1.2. Peralatan

Peralatan yang digunakan selama penelitian ini adalah neraca analitik, spektrofotometer UV/Vis, magnetik stirer, oven, tanur, peralatan gelas, lampu black light 10 watt, 30 watt dan 36 watt, reaktor lampu UV, stop watch, *in-situ* FTIR yang dilengkapi dengan fotoreaktor, sonifikator, GC-MS, SEM/EDAX, XRD dan *Contact Anglemeter*.

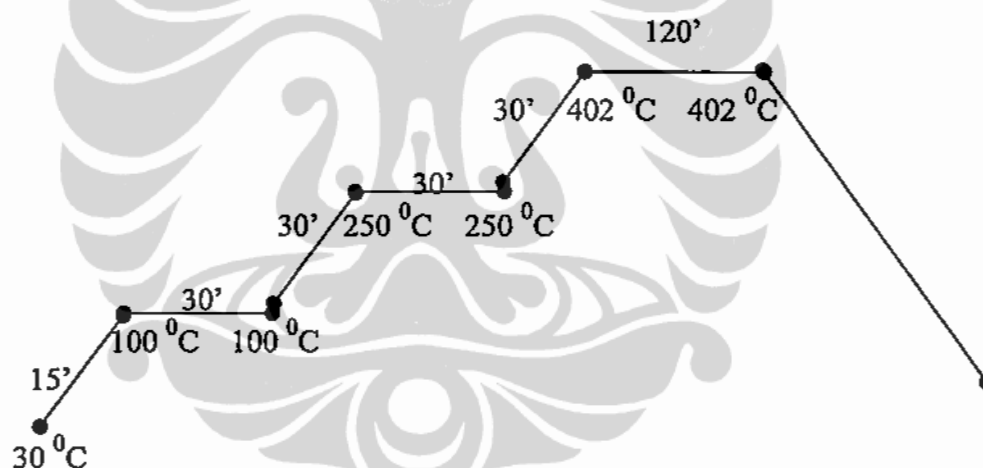
#### 3.2. Metoda Penelitian

##### 3.2.1. Pembuatan Sol $\text{TiO}_2$

Larutan  $\text{TiO}_2$  dibuat dengan mencampurkan 150 mL  $\text{H}_2\text{O}$ , 15 mL titanium tetraisopropoksida ( $\text{Ti}(\text{O}_i\text{Pr})_4$ ) dan 1 mL  $\text{HNO}_3$ . Campuran ini lalu direfluks selama 3 hari pada suhu  $80^\circ\text{C}$  [12].

### 3.2.2. Preparasi Film Katalis TiO<sub>2</sub>

Larutan TiO<sub>2</sub> yang telah dibuat digunakan untuk pencelupan pelat kaca penyangga (2,5 cm x 6 cm x 1 mm) dengan kecepatan tarik 1 cm per 10 detik. Pelat yang telah dilapisi ini dipanaskan dalam oven pada suhu 80 °C selama 1 jam. Pelat yang telah dilapisi ini kemudian dikalsinasi selama 2 jam pada suhu 402 °C dengan laju kenaikan seperti Gambar 3.1 di bawah ini. Proses pelapisan diulang sehingga diperoleh pelat kaca dengan pelapisan 1 kali, 3 kali, 5 kali dan 7 kali.



Gambar 3.1. Diagram kenaikan suhu kalsinasi

### 3.3. Karakterisasi Film Katalis TiO<sub>2</sub> pada Pelat Kaca SLP dengan XRD dan SEM/EDAX

Film katalis TiO<sub>2</sub> di permukaan pelat kaca SLP dianalisis dengan alat Difraksi Sinar-X untuk mengetahui struktur kristalnya, dimana dilakukan perbandingan nilai  $2\theta$  atau  $d(A)$  hasil pengukuran difraksi sinar-x dengan kartu interpretasi TiO<sub>2</sub> yang terdapat dalam buku referensi

Hanawalt Index. Karakterisasi dilakukan dengan menggunakan alat Philips PW 1710 yang dilengkapi dengan *channel control* PW 1390. Analisis dilakukan dengan menggunakan X-Ray Co K $\alpha$ , tegangan 40 kV, arus 30 mA dan jangkauan sudut difraksi  $2\theta = 20^{\circ} - 100^{\circ}$  dengan kecepatan pengamatan  $2,4^{\circ}$  / menit.

Untuk mengetahui ukuran kristal yang terbentuk pada film TiO<sub>2</sub> di permukaan kaca SLP dapat dihitung dengan persamaan berikut:

$$L = \frac{K\lambda}{(\beta \cos \theta)}$$

dimana : L = ukuran kristal dalam nm

$\lambda$  = panjang gelombang radiasi sinar-X (Cu K $\alpha$  = 0,154439 nm)

K = 0,89

$\beta$  = lebar dari setengah puncak gelombang tertinggi ( $^{\circ}$ )

Di samping itu lapisan katalis TiO<sub>2</sub> pada pelat kaca SLP juga dikarakterisasi dengan alat SEM LEO 420i yang dilengkapi dengan EDAX LEO 420i yang dilakukan pada kondisi operasi tegangan 12 – 15 kV dengan tekanan 10 Pa. untuk mengetahui morfologi dan ketebalan film katalis TiO<sub>2</sub> yang terbentuk

#### 3.4. Uji Hidrofilisitas Film Katalis TiO<sub>2</sub> dengan *Contact Anglemeter*

Penentuan sudut kontak suatu permukaan dengan cairan dilakukan untuk mengetahui adanya efek hidrofilik atau hidrofobik suatu permukaan. Satu tetes cairan diteteskan pada permukaan substrat, kemudian

ditentukan sudut kontak yang terbentuk. Jika sudut yang terbentuk besar, maka permukaan bersifat hidrofobik. sedangkan jika cairan langsung menyebar/membasahi permukaan secara merata, sehingga sudut yang terbentuk kecil, maka permukaan bersifat hidrofilik. Pengukuran sudut kontak ini menggunakan alat yang disebut *Contact Anglemeter*.

### **3.5. Analisis Produk Intermediet Fotodegradasi Asam Palmitat dan Asam Oleat dengan UV-Vis dan GC-MS**

Untuk melihat pengaruh pelarut pada degradasi asam oleat dan asam palmitat, dilakukan dengan melarutkan asam oleat dan asam palmitat dalam pelarut *n*-metanol, *n*-etanol, *n*-propanol, *n*-butanol dan *n*-heksana lalu diiradiasi dengan sinar UV dan hasilnya dianalisis dengan Spektroskopi UV-Visible. Hasil analisis menunjukkan bahwa asam oleat dan asam palmitat dalam pelarut *n*-metanol, *n*-etanol dan *n*-propanol tidak terjadi perubahan serta dalam pelarut *n*-butanol terjadi sedikit perubahan. Hasil yang paling baik diperoleh dalam pelarut *n*-heksana.

Untuk melihat degradasi asam oleat dalam pelarut *n*-heksana dilakukan dengan melarutkan asam oleat sebanyak 0,5 mL dilarutkan dalam 100 mL *n*-heksana dan diencerkan menjadi 1000 ppm. Larutan asam oleat diambil 5 mL lalu dituangkan di atas 5 buah pelat kaca yang telah dilapisi TiO<sub>2</sub>. Pelat ini kemudian disinari dengan lampu UV 36 watt. Setiap 30 menit, satu buah pelat kaca diambil dan zat yang ada di atasnya diambil dengan cara dibilas dengan pelarut *n*-heksana kemudian dianalisis dengan Spektroskopi UV-Visible pada panjang gelombang maksimum 202

nm. Analisis dengan alat GC-MS dilakukan memakai kolom HP-5 (semi polar) dengan panjang 60 m dan suhu maksimum 350 °C.

Untuk melihat degradasi asam palmitat dalam pelarut *n*-heksana dilakukan dengan melarutkan asam tersebut sebanyak 0,05 g dilarutkan dalam 75,76 mL *n*-heksana dan diencerkan menjadi 1000 ppm. Larutan asam palmitat diambil 5 mL lalu dituangkan di atas 5 buah pelat kaca yang telah dilapisi TiO<sub>2</sub>. Pelat ini kemudian disinari dengan lampu UV 36 watt. Setiap 30 menit, satu buah pelat kaca diambil dan zat yang ada di atasnya diambil dengan cara dibilas dengan pelarut *n*-heksana kemudian dianalisis dengan Spektroskopi UV-Visible pada panjang gelombang maksimum 197 nm. Analisis dengan alat GC-MS dilakukan memakai kolom HP-5 (semi polar) dengan panjang 60 m dan suhu maksimum 350 °C.

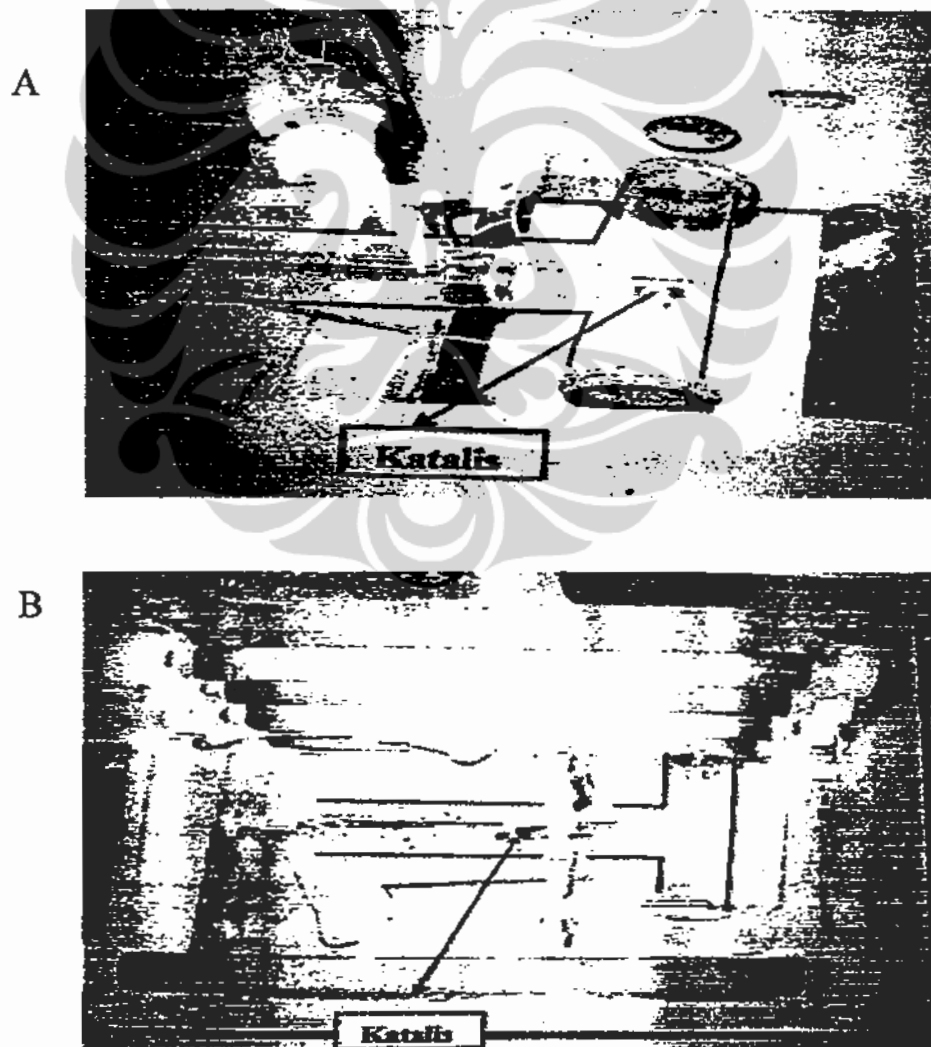
### **3.6. Analisis Perubahan Gugus Fungsi pada Fotodegradasi Asam Palmitat dan asam Oleat secara *in-situ* FTIR**

Langkah berikutnya adalah melakukan analisis hasil degradasi dengan metode *in-situ* FTIR yang digabung dengan fotoreaktor. Fotoreaktor tersebut terdiri dari 2 sel utama, yaitu SEL-1 sebagai tempat analisis FTIR yang terbuat dari Pyrex dan SEL-2 yang terbuat dari Quartz dan berfungsi sebagai fotoreaktor.

Tempat sampel (pelet katalis) terbuat dari stainless steel diletakkan di pusat silinder SEL-2 dan posisinya dapat diatur maju mundur untuk menempatkan pelet katalis pada posisi yang dikehendaki. Pada saat diiradiasi, posisi katalis ada di SEL-2 dan pada saat analisis posisi katalis

digeser ke SEL-1. Sejumlah lampu UV jenis black light dipasang paralel pada reaktor di sekitar SEL-2.

Pada pengujian ini analisis FTIR dilakukan secara *in-situ* dari waktu ke waktu untuk mengetahui perubahan yang terjadi. Hasil yang diharapkan adalah diketahuinya posisi putusnya ikatan pada rantai asam lemak yang diinisiasi oleh hole yang terbentuk pada katalis selama radiasi UV serta jenis senyawa yang dihasilkan setelah fotodegradasi asam lemak.



Gambar 3.2 A. Posisi katalis pada saat analisis FTIR, B. Posisi katalis saat disinari lampu UV

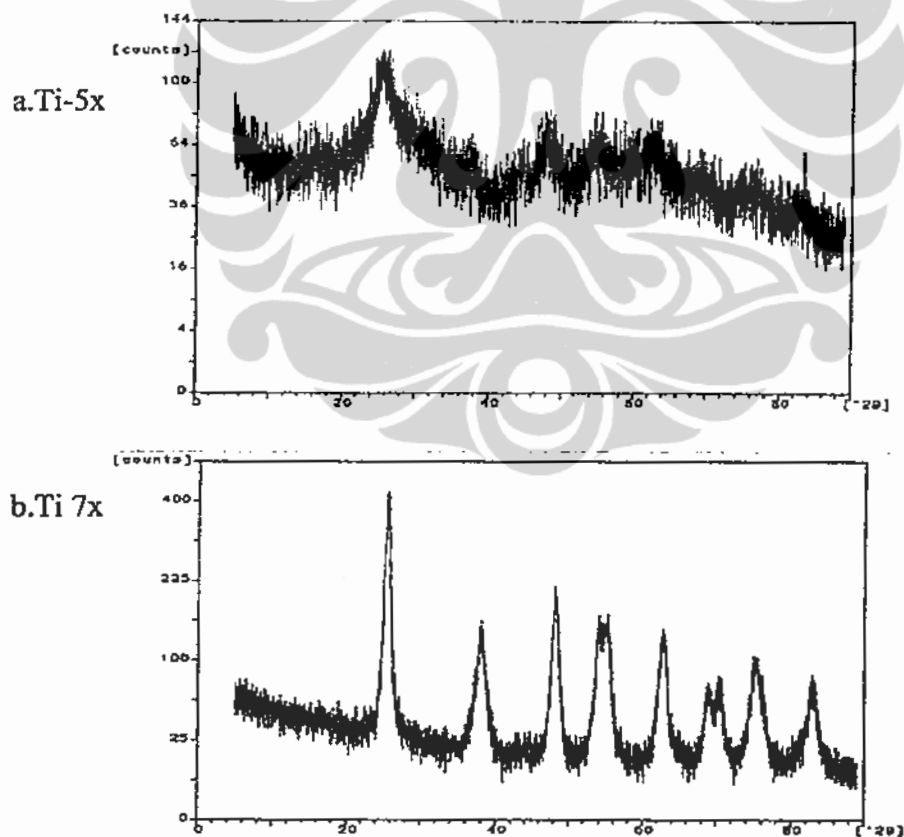
## BAB IV

### HASIL DAN PEMBAHASAN

#### 4.1. Preparasi Film Katalis $\text{TiO}_2$

##### 4.1.1. Karakterisasi dengan XRD

Karakterisasi dengan metode XRD dilakukan untuk mendapatkan informasi struktur kristal  $\text{TiO}_2$  yang dihasilkan. Hasil analisis XRD katalis  $\text{TiO}_2$  dapat dilihat pada Gambar 4.1.



Gambar 4.1. Pola difraksi katalis film pada pelapisan  $\text{TiO}_2$  (a) 5x dan (b) 7x



Pengujian dengan XRD menunjukkan pada sampel pelapisan 5x (a) muncul puncak tertinggi pada sudut difraksi  $2\theta = 25,34$  atau nilai  $d$  ( $\text{\AA}$ ) = 3,5206 yang merupakan sudut dari kristal anatase. Pada pelapisan  $\text{TiO}_2$  7x (b) muncul puncak tertinggi pada sudut  $2\theta = 25,375$  atau nilai  $d$  ( $\text{\AA}$ ) = 3,5158 yang merupakan sudut dari kristal anatase. Ukuran kristal anatase yang terbentuk pada pelapisan 5x adalah 0,634 nm dan ukuran kristal anatase pada pelapisan 7x adalah 1,9 nm.

#### 4.1.2. Karakterisasi dengan Alat SEM-EDX

Analisis dengan alat SEM-EDX digunakan untuk mengetahui kandungan unsur-unsur penyusun pada permukaan katalis. Hasil analisis permukaan pelat PSL yang dilapisi dengan  $\text{TiO}_2$  dapat dilihat pada Gambar 4.2, sedangkan data informasi mengenai puncak-puncak hasil pengukurannya dapat dilihat pada Lampiran 2.

Data yang ditampilkan adalah data hasil pengukuran di mana arah sinar-x tegak lurus dari depan terhadap posisi lapisan tipis  $\text{TiO}_2$  di atas penyangga kaca PSL. Sehingga informasi yang diberikan adalah berasal dari "coverage" sinar x yang melewati matrik lapisan tipis  $\text{TiO}_2$  dan penyangga kaca PSL.

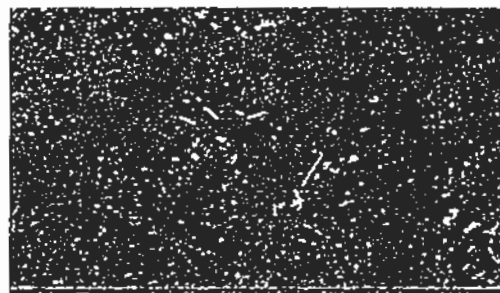
Dari Gambar 4.2 didapat bahwa pada pelapisan  $\text{TiO}_2$  sebanyak 5x (a) memberikan ketebalan sebesar 1,48  $\mu\text{m}$  dan pada pelapisan  $\text{TiO}_2$  sebanyak 7x (b) memberikan ketebalan sebanyak 4,89  $\mu\text{m}$ . Hal ini menunjukkan bahwa meningkatnya jumlah pelapisan menjadikan lapisan

film  $\text{TiO}_2$  semakin tebal dan akibatnya kaca PSL menjadi kurang transparan. Ketebalan pelapisan  $\text{TiO}_2$  sebesar  $1,48 \mu\text{m}$  pada pelapisan 5x tidak berbeda jauh dari yang diperoleh oleh Iis Sopyan [10] sebesar  $0,8 - 1 \mu\text{m}$ , sehingga pada pelapisan  $\text{TiO}_2$  sebanyak 5x dianggap cukup transparan.

Dari Gambar 4.3 terlihat bahwa sebagian besar penyangga kaca PSL telah terlapisi katalis  $\text{TiO}_2$  dengan merata. Dari data SEM dapat diketahui bahwa kaca PSL dapat digunakan untuk analisis yang akan dilakukan.



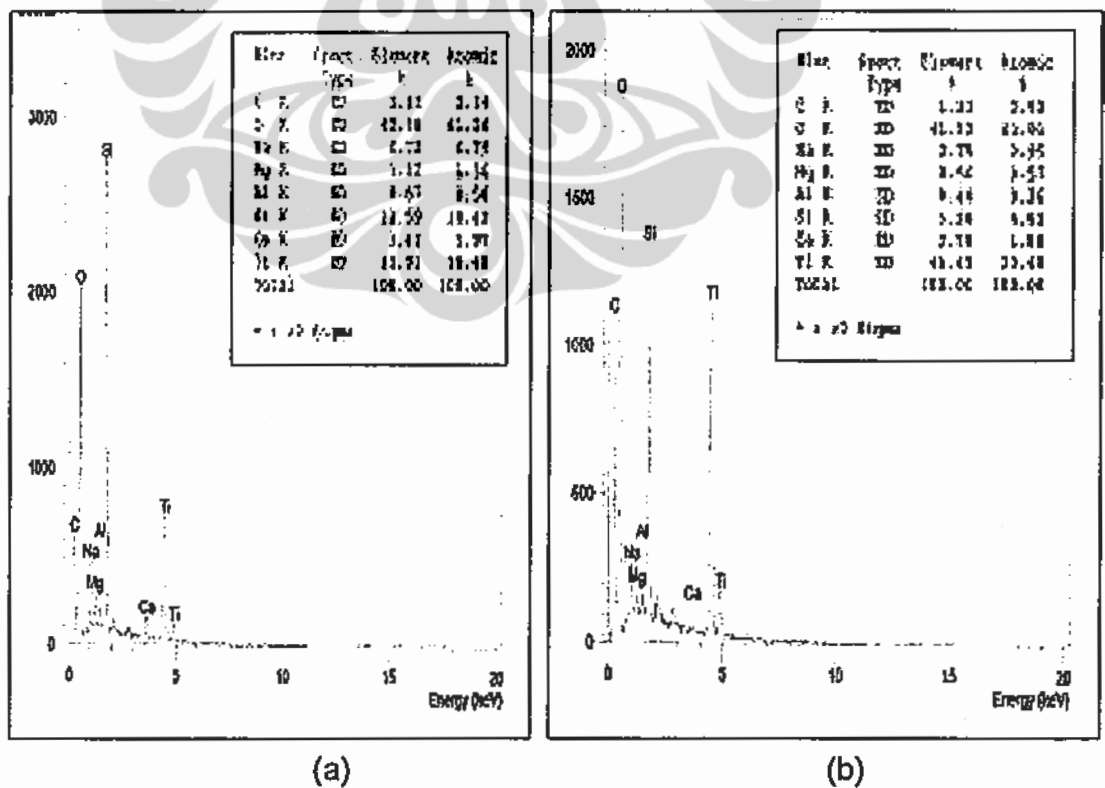
Gambar 4.2. Fotomikrograf SEM tampak lintang dari film  $\text{TiO}_2$  pada pelapisan (a) 5x dan (b) 7x



Gambar 4.3. Foto SEM tampak atas lapisan  $\text{TiO}_2$  pelapisan 5x

Selain itu, komposisi yang terdapat di permukaan film katalis dapat diketahui dengan EDX (*Energy Dispersed Sinar-X*) dan hasil ditunjukkan pada Gambar 4.4 di bawah ini.

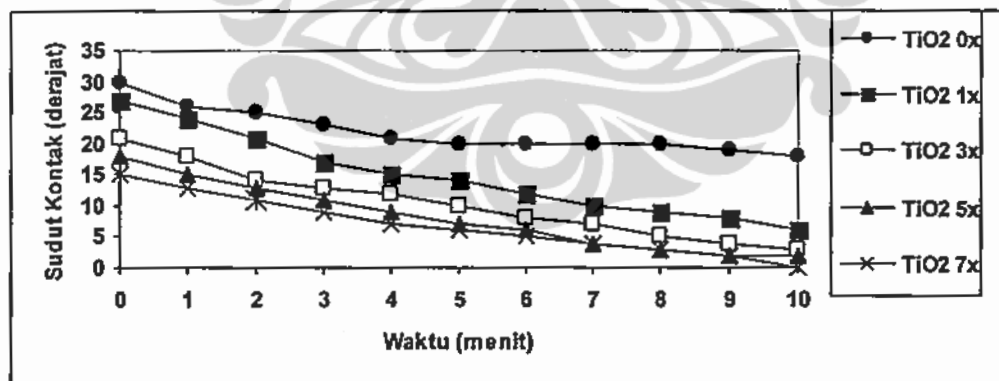
Gambar 4.4 menunjukkan kandungan unsur yang terdapat pada film katalis. Sumbu x merupakan energi dari tiap unsur, sedangkan sumbu y merupakan intensitasnya. Dari Gambar tersebut dapat diketahui bahwa unsur Ti merupakan lapisan  $\text{TiO}_2$  pada permukaan kaca PSL. Analisa dengan EDX ini juga dapat memberikan data informasi kuantitatifnya, yaitu terdapat 31,91 % Ti dan Si 12,59 % pada pelapisan  $\text{TiO}_2$  5x dan pada pelapisan  $\text{TiO}_2$  7x diperoleh 45,69 % Ti dan Si 5,28 %. Hasil ini menunjukkan bahwa semakin banyak jumlah pelapisan  $\text{TiO}_2$  maka jumlah Ti yang terdapat pada film di permukaan kaca juga semakin banyak.



Gambar 4.4 Hasil analisis komposisi lapisan film  $\text{TiO}_2$  di permukaan kaca PSL pada pelapisan (a) 5x dan (b) 7x

#### 4.1.3. Uji Hidrofilisitas Film Katalis TiO<sub>2</sub>

Uji hidrofilisitas film TiO<sub>2</sub> dilakukan dengan mengukur sudut kontak air dengan permukaan katalis dengan alat *Contact Anglemeter*. Dari hasil pengukuran diperoleh hasil bahwa terjadi penurunan sudut kontak dari sekitar 25<sup>0</sup> menjadi 1<sup>0</sup>. Hal ini menunjukkan bahwa pada lapisan film TiO<sub>2</sub> yang disinari cahaya UV dapat mengubah sifat hidrofobik menjadi hidrofilik. Penurunan sudut kontak semakin besar bila jumlah pelapisan TiO<sub>2</sub> semakin banyak dan penurunan sudut kontak air di permukaan kaca yang terbesar diperoleh pada jumlah pelapisan TiO<sub>2</sub> 7x. Pada permukaan kaca yang tidak dilapisi TiO<sub>2</sub> terlihat penurunan sudut kontak air tidak signifikan dan pada semua pelapisan TiO<sub>2</sub> di permukaan kaca terjadi penurunan sudut kontak air.



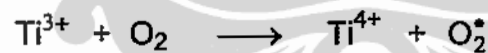
Gambar 4.5. Penurunan sudut kontak air di permukaan kaca tanpa pelapisan TiO<sub>2</sub>, dan pelapisan TiO<sub>2</sub> sebanyak 1x, 3x, 5x dan 7x

TiO<sub>2</sub> yang mempunyai celah pita energi bila dikenai sinar UV akan menghasilkan elektron pada pita konduksi dan lubang positif pada pita valensi.

pita valensi. Elektron dan lubang positif dapat berekombinasi atau pindah ke permukaan untuk bereaksi dengan bahan yang terserap di permukaan, hal ini merupakan dasar fotokatalis. Beberapa lubang positif dapat pula bereaksi dengan oksigen membentuk tempat kosong oksigen pada permukaan, sementara beberapa elektron bereaksi dengan ion logam ( $Ti^{4+}$ ) membentuk ion ( $Ti^{3+}$ ) permukaan perangkap elektron.



Selama penyinaran dengan UV, maka konsentrasi  $Ti^{3+}$  meningkat akibat reduksi dari  $Ti^{4+}$  dan  $Ti^{3+}$  yang terbentuk selanjutnya bereaksi dengan molekul oksigen.



*Hole* ( $h^+$ ) mengoksidasi oksigen yang berasal dari *bridging site oxygen* pada kristal  $TiO_2$ . Hasil oksidasi, yaitu oksigen akan dilepaskan dan menghasilkan *oxygen vacancies*.



Dengan adanya *oxygen vacancies* ini permukaan menjadi hidrofilik karena air dapat dengan mudah mengisi tempat lowong dan menghasilkan group

OH terabsorpsi (*chemisorbed water*) yang membentuk monolayer pada permukaan  $\text{TiO}_2$ . Sedangkan  $\text{H}^+$  dari air mengikuti reaksi di bawah ini.

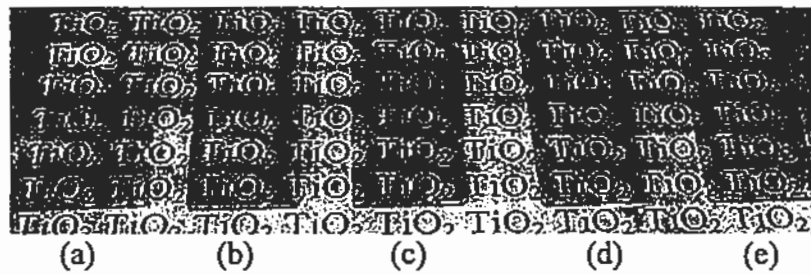


Sementara itu, molekul air dapat berkoordinasi dengan tempat yang kosong oksigen sehingga penyerapan air bertambah. Hal ini yang menjadi penyebab bertambahnya efek hidrofilik permukaan  $\text{TiO}_2$ . Sifat hidrofilik ini akan kembali ke keadaan semula bila lampu UV dipadamkan dan ketersediaan oksigen yang cukup di sekitar permukaan  $\text{TiO}_2$ , dimana oksigen akan mengisi kembali kekosongan yang terjadi [1].

#### 4.1.4. Uji Visual Film Katalis $\text{TiO}_2$

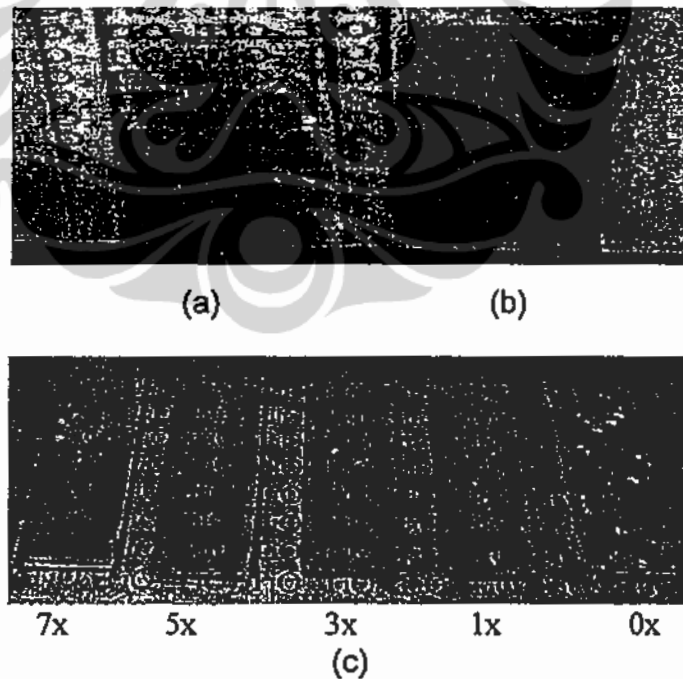
Uji ini dilakukan untuk melihat perbandingan transparansi diantara kaca yang belum dilapisi film  $\text{TiO}_2$  dengan kaca yang dilapisi dengan fotokatalis  $\text{TiO}_2$  sebanyak 1x, 3x, 5x dan 7x. Hasil uji ini ditampilkan pada Gambar 4.6

Dari Gambar 4.6 di atas bisa dilihat bahwa pada pelapisan  $\text{TiO}_2$  sampai 7x, kaca masih kelihatan transparan dan semakin banyak jumlah pelapisan, maka semakin kurang transparansi kaca tersebut.



Gambar 4.6 Perbandingan transparansi kaca pada pelapisan (a) 7x, (b) 5x, (c) 3x, (d) 1x dan (e) tanpa katalis

Untuk mengetahui aktivitas film katalis di permukaan kaca dalam proses anti kabut (*anti fogging*), kaca yang tidak dilapisi dan kaca yang dilapisi  $\text{TiO}_2$  dimasukkan ke dalam kulkas selama 20 menit lalu dibandingkan dan difoto. Hasil perbandingan foto anti kabut kaca yang tidak dilapisi dengan kaca yang dilapisi disajikan pada Gambar 4.7.

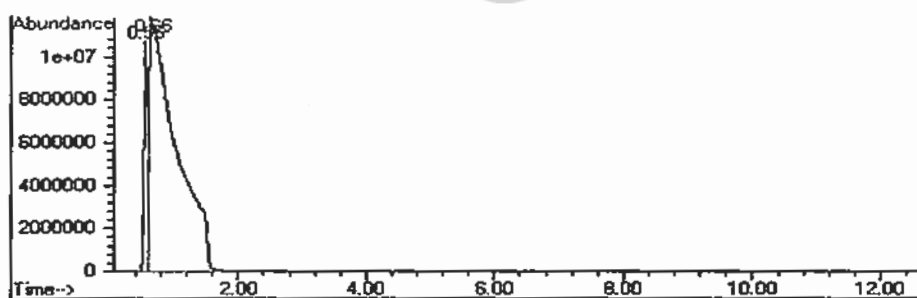


Gambar 4.7. Perbandingan sifat anti kabut antara (a) kaca yang tidak dilapisi katalis dengan (b) kaca yang dilapisi katalis  $\text{TiO}_2$  dan (c) tetesan air pada kaca yang tidak dilapisi katalis

Dari foto di atas terlihat bahwa di permukaan kaca yang tidak dilapisi  $\text{TiO}_2$  (4.7a) terdapat tetesan air sehingga permukaan kaca menjadi buram. Sementara itu kaca yang dilapisi film  $\text{TiO}_2$  (4.7b) tetap jernih atau air tidak membentuk butiran di permukaannya. Pada Gambar 4.7c, pada kaca yang tidak dilapisi  $\text{TiO}_2$  terlihat butiran air di permukaan kaca, sementara pada kaca yang dilapisi  $\text{TiO}_2$  1x, 3x, 5x dan 7x tidak terlihat butiran air sama sekali.

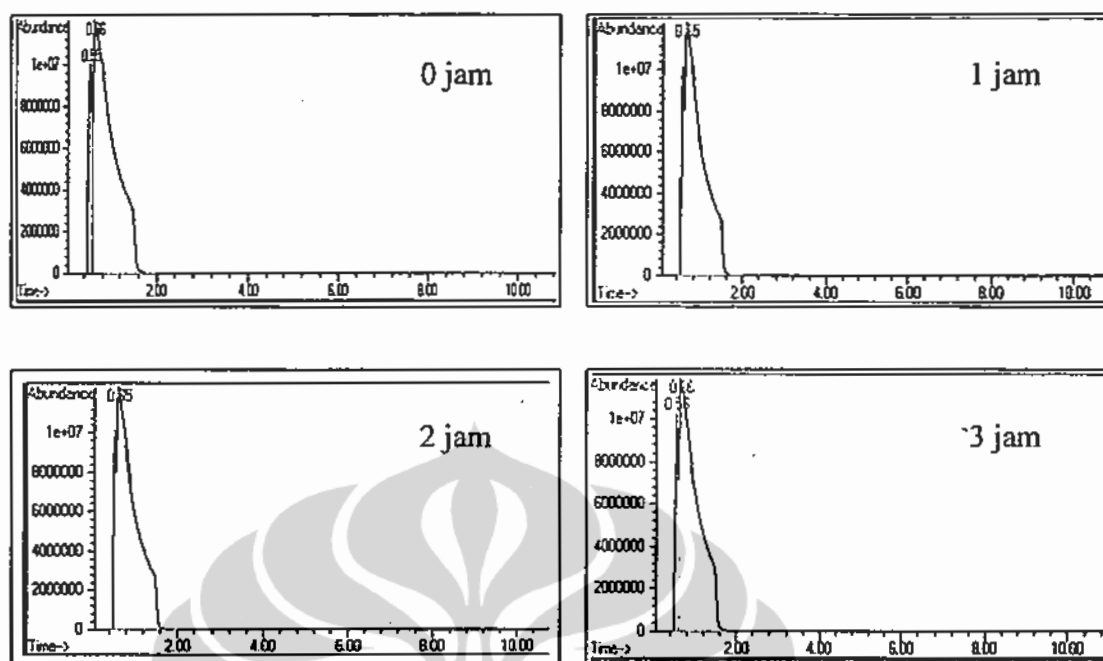
#### 4.2. Analisis Pelarut *n*-Heksana dengan GC-MS

Fotodegradasi asam oleat dilakukan dalam pelarut *n*-heksana. Untuk itu akan dilihat perubahan yang terjadi pada *n*-heksana jika diiradiasi dengan sinar UV dan analisis dilakukan dengan alat GC-MS. Analisis dilakukan untuk *n*-heksana murni dan *n*-heksana yang diiradiasi dengan waktu 0 jam, 1 jam, 2 jam dan 3 jam. Kromatogram hasil degradasi dari *n*-heksana ditampilkan pada Gambar 4.8 dan 4.9.



Gambar 4.8 Kromatogram GC-MS dari *n*-heksana murni





Gambar 4.9 Kromatogram GC-MS *n*-heksana yang disinari dengan sinar UV selama 0 jam, 1 jam, 2 jam dan 3 jam

Tabel 4.1 Perubahan *n*-heksana setelah disinari UV

Lama Penyinaran (jam)	Rt	Area (%)	Nama
0	0,66	89,12	<i>n</i> -heksana
1	0,66	99,98	<i>n</i> -heksana
2	0,66	90,16	<i>n</i> -heksana
3	0,66	90,72	<i>n</i> -heksana

Dari kromatogram GC-MS (Gambar 4.8 dan Gambar 4.9) serta Tabel 4.1 di atas terlihat bahwa relatif tidak ada perbedaan pada *n*-heksana baik tidak disinari maupun yang disinari UV. Hal ini dapat terlihat dari tidak adanya puncak lain pada kromatogram dan dari data yang diperoleh dari instrumen

### 4.3. Fotodegradasi Asam Palmitat

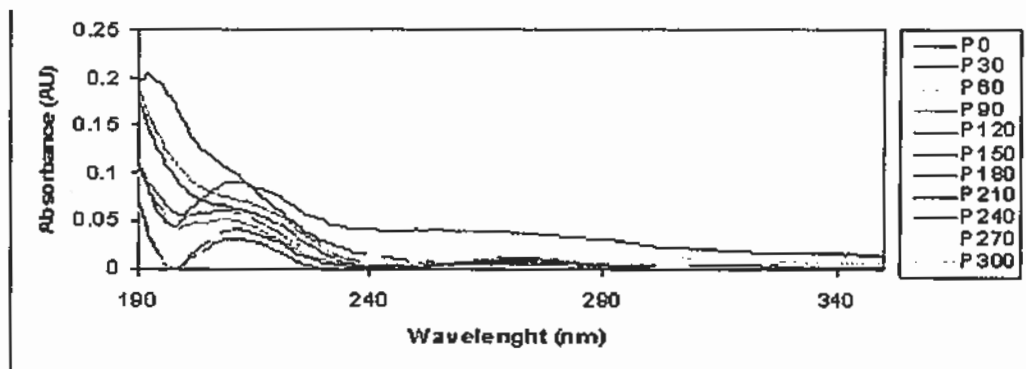
Asam palmitat mempunyai rumus molekul  $C_{15}H_{31}COOH$ . dan merupakan asam lemak jenuh karena tidak mempunyai ikatan rangkap pada rantai atom C-nya. Asam palmitat mempunyai nama lain yaitu asam heksadekanat. Struktur dari asam palmitat seperti terlihat pada Gambar 4.10 di bawah ini.



Gambar 4.10 Struktur asam palmitat

#### 4.3.1. Analisis Fotodegradasi Asam Palmitat dengan UV-Vis

Asam palmitat dalam pelarut heksana diiradiasi dengan sinar UV dengan variasi waktu penyinaran 0, 30, 60, 90, 120, 180, 240 dan 300 menit. Hasil yang diperoleh bisa dilihat pada Gambar 4.11. Dari Gambar 4.11 terlihat bahwa pada larutan asam palmitat yang belum diiradiasi (0 jam) hanya terlihat satu puncak pada panjang gelombang 197 nm yang berasal dari asam palmitat, berarti sebelum diiradiasi belum terdapat senyawa-senyawa intermediet. Terjadi penurunan absorbansi yang signifikan yang disebabkan oleh terdegradasinya asam palmitat selama proses iradiasi. Ada indikasi terbentuknya fraksi intermediet dengan munculnya puncak kedua pada 213 nm yang merupakan hasil degradasi asam palmitat oleh  $TiO_2$  dan sinar UV.

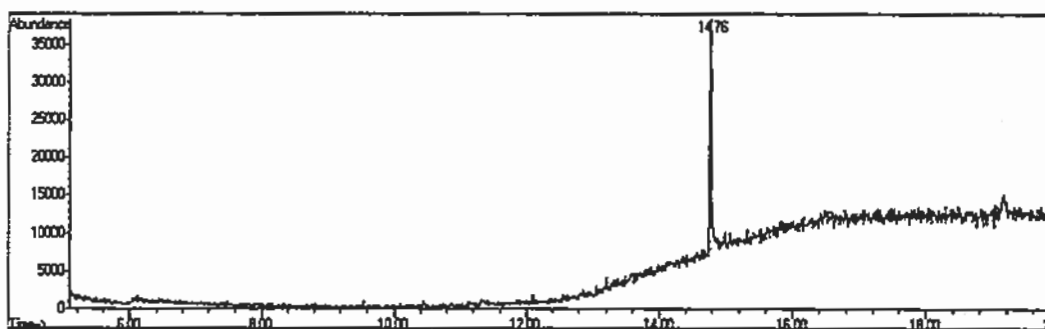


Gambar 4.11 Penurunan absorbansi degradasi asam palmitat dengan konsentrasi 500 ppm

#### 4.3.2. Analisis Fotodegradasi Asam Palmitat dengan GC-MS

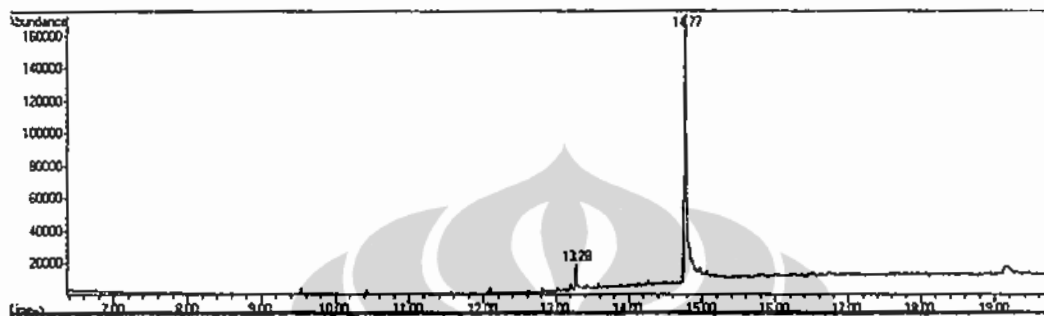
Proses fotodegradasi asam palmitat dianalisis dengan alat GC-MS dengan lamanya waktu penyinaran sinar UV 0, 1, 2, 3, 4, dan 6 jam. Kromatogram dan produk intermediet hasil fotodegradasi pada masing-masing waktu penyinaran UV disajikan di bawah ini.

Kromatogram GC-MS untuk asam palmitat dalam pelarut *n*-heksana sebelum diiradiasi dengan sinar UV dapat dilihat pada Gambar 4.12. Ternyata hanya ada satu puncak yang muncul pada Rt 14,76 yang merupakan puncak dari asam palmitat.



Gambar 4.12 Kromatogram GC-MS asam palmitat dalam pelarut *n*-heksana sebelum diiradiasi dengan sinar UV

Kromatogram GC-MS untuk asam palmitat dalam pelarut *n*-heksana yang diiradiasi selama 15 menit dengan sinar UV dapat dilihat pada Gambar 4.13 berikut ini.



Gambar 4.13. Koramatogram GC-MS asam palmitat diiradiasi UV selama 15 menit

Hasil analisis dengan menggunakan GC-MS fotodegradasi asam palmitat yang diiradiasi UV selama 15 menit menunjukkan muncul 2 puncak dan setelah diidentifikasi dari masing-masing puncak, maka hasil degradasinya disajikan pada Tabel 4.2 di bawah ini.

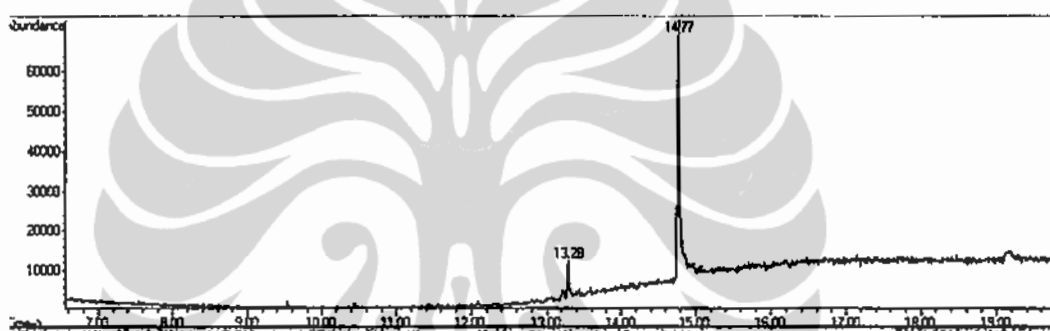
Tabel 4.2 Identifikasi produk fotodegradasi asam palmitat yang diiradiasi UV 15 menit

Puncak	Rt	BM	Area (%)	Senyawa
1	14,77	256	97,98	Asam palmitat
2	13,28	242	2,02	Asam miristat

Pada iradiasi UV selama 15 menit, maka asam palmitat telah mulai terdegradasi. Hal ini ditandai dengan munculnya puncak pada Rt 13,28 yang berasal dari senyawa asam miristat. Asam palmitat atau asam heksadekanoat ( $C_{15}H_{31}COOH$ ) terdegradasi mula-mula menjadi asam pentadekanoat ( $C_{14}H_{29}COOH$ ) lalu terdegradasi lebih lanjut menjadi asam

miristat atau asam tetradekanoat ( $C_{13}H_{27}COOH$ ). Data dari GC-MS menunjukkan puncak untuk asam pentadekanoat belum muncul. Hal ini mungkin disebabkan oleh langsung terdegradasinya asam pentadekanoat menjadi asam miristat.

Kromatogram GC-MS untuk asam palmitat dalam pelarut *n*-heksana yang diiradiasi selama 30 menit dengan sinar UV dapat dilihat pada Gambar 4.14 berikut ini.



Gambar 4.14. Kromatogram GC-MS asam palmitat diiradiasi UV selama 30 menit

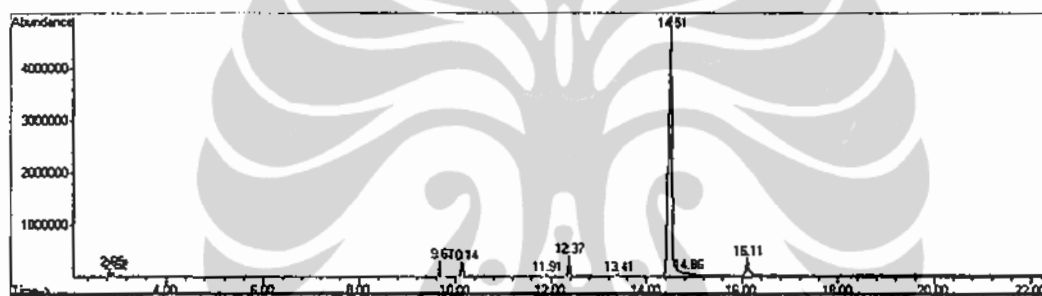
Hasil analisis dengan menggunakan GC-MS fotodegradasi asam palmitat setelah diiradiasi UV selama 30 menit menunjukkan muncul 2 puncak dan setelah diidentifikasi dari masing-masing puncak, maka hasil degradasinya disajikan pada Tabel 4.3 di bawah ini.

Tabel 4.3 Identifikasi produk fotodegradasi asam palmitat yang diiradiasi UV 30 menit

Puncak	Rt	BM	Area (%)	Senyawa
1	14,77	256	95,63	Asam palmitat
2	13,28	242	4,37	Asam miristat

Hasil fotodegradasi asam palmitat yang diiradiasi UV selama 30 menit ternyata sama dengan hasil fotodegradasi asam palmitat yang diiradiasi dengan UV selama 15 menit tetapi jumlah asam palmitat yang terdegradasi menjadi lebih banyak dan jumlah asam miristat yang terbentuk juga lebih banyak.

Kromatogram GC-MS untuk asam palmitat dalam pelarut *n*-heksana yang diiradiasi selama 1 jam dengan sinar UV dapat dilihat pada Gambar 4.15.



Gambar 4.15. Kromatogram GC-MS asam palmitat diiradiasi UV selama 1 jam

Hasil analisis dengan menggunakan GC-MS fotodegradasi asam palmitat menunjukkan muncul banyak puncak dan setelah diidentifikasi dari masing-masing puncak, maka hasil degradasinya disajikan pada Tabel 4.4 di bawah ini.

Tabel 4.4 Identifikasi produk fotodegradasi asam palmitat diiradiasi UV 1 jam

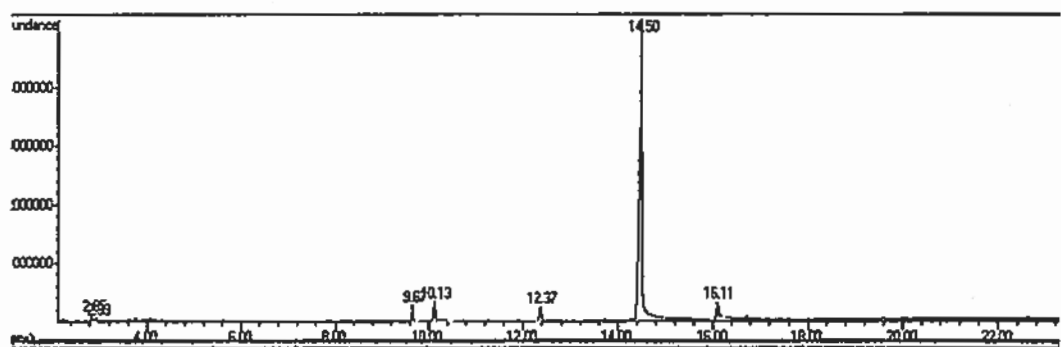
Puncak	Rt	BM	Area (%)	Senyawa
1	14,51	256	87,69	Asam palmitat
2	13,41	242	0,51	Asam pentadekanoat
3	12,37	228	3,10	Asam miristat
4	11,91	226	0,29	Pentadekanal
5	10,14	200	2,92	Asam laurat
6	2,91	116	0,52	heptanol
7	2,84	102	0,73	heksanol

Setelah diiradiasi UV selama 1 jam, maka asam palmitat terdegradasi menjadi banyak senyawa. Asam pentadekanoat mulai terdeteksi walaupun jumlahnya sangat sedikit, begitu juga dengan pentadekanal, heptanol dan heksanol.

Asam palmitat terdegradasi menjadi asam pentadekanoat dan pentadekanal, lalu asam pentadekanoat terdegradasi lebih lanjut menjadi asam miristat. Asam miristat terdegradasi lebih lanjut menjadi asam laurat dan asam laurat terdegradasi menjadi asam dekanoat. Asam dekanoat terdegradasi selanjutnya menjadi asam oktanoat. Asam oktanoat terdegradasi menjadi heptanol dan asam heptanoat yang selanjutnya menjadi heksanol.

Asam dekanoat, asam oktanoat dan asam heptanoat tidak terdeteksi oleh alat. Ada kemungkinan asam-asam tersebut begitu terbentuk sebagian besar langsung terdegradasi menjadi asam turunannya.

Kromatogram GC-MS untuk asam palmitat dalam pelarut heksana yang diiradiasi selama 2 jam dengan sinar UV dapat dilihat pada Gambar 4.16 berikut ini.



Gambar 4.16. Kromatogram GC-MS asam palmitat diiradiasi UV selama 2 jam

Hasil analisis dengan menggunakan GC-MS fotodegradasi asam palmitat menunjukkan banyak puncak yang muncul dan setelah diidentifikasi dari masing-masing puncak, maka hasil degradasinya disajikan pada Tabel 4.5 di bawah ini.

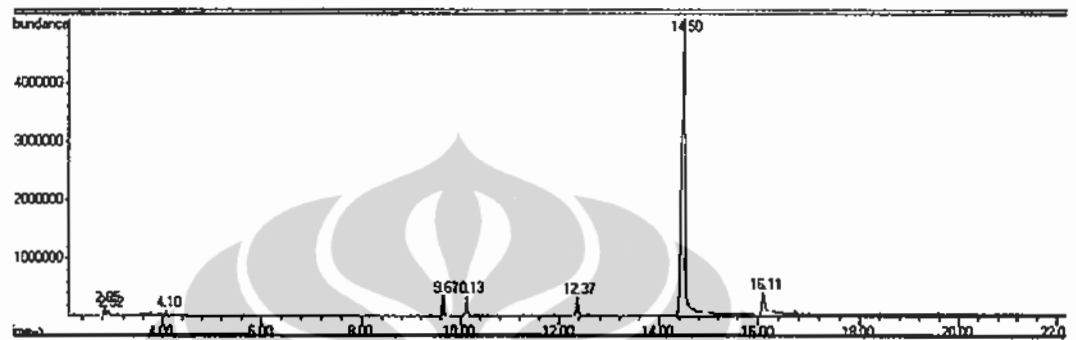
Tabel 4.5 Identifikasi produk fotodegradasi asam palmitat diiradiasi UV 2 jam

Puncak	Rt	BM	Area (%)	Senyawa
1	14,50	256	80,82	Asam palmitat
2	13,41	242	0,27	Asam pentadekanoat
3	12,37	228	2,42	Asam miristat
4	11,91	226	0,13	Pentadekanal
5	10,13	200	3,03	Asam laurat
6	2,93	116	0,58	heptanol
7	2,85	102	0,69	heksanol

Hasil fotodegradasi asam palmitat yang diiradiasi UV selama 2 jam ternyata sama dengan hasil fotodegradasi asam palmitat yang diiradiasi dengan UV selama 1 jam. Pada iradiasi UV selama 2 jam, asam palmitat yang terdegradasi semakin banyak. Asam pentadekanoat menjadi berkurang yang disebabkan oleh degradasi lebih lanjut menjadi asam miristat. Asam miristat menurun dari iradiasi UV selama 1 jam. Hal ini disebabkan oleh terdegradasinya asam miristat menjadi asam laurat. Asam laurat tidak terlalu berbeda dari iradiasi UV selama 1 jam karena asam laurat terdegradasi lebih lanjut menjadi asam dekanat. Pentadekanal jumlahnya juga menurun dimana ada kemungkinan pentadekanal terdegradasi lebih lanjut menjadi senyawa lain, tetapi tidak terdeteksi oleh alat. Heptanol dan heksanol tidak terlalu berbeda dari iradiasi UV selama 1 jam.



Kromatogram GC-MS untuk asam palmitat dalam pelarut *n*-heksana yang diiradiasi selama 3 jam dengan sinar UV dapat dilihat pada Gambar 4.17.



Gambar 4.17. Kromatogram GC-MS asam palmitat diiradiasi UV selama 3 jam

Hasil analisis dengan menggunakan GC-MS fotodegradasi asam palmitat menunjukkan banyak puncak yang muncul dan setelah diidentifikasi dari masing-masing puncak, maka hasil degradasinya disajikan pada Tabel 4.6 di bawah ini.

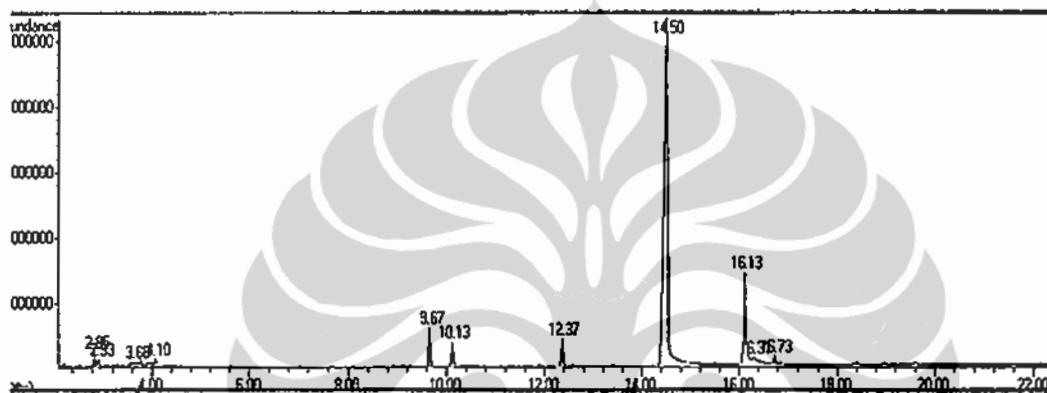
Tabel 4.6 Identifikasi produk fotodegradasi asam palmitat diiradiasi UV 3 jam

Puncak	Rt	BM	Area (%)	Senyawa
1	14,50	256	75,44	Asam palmitat
2	13,41	242	0,24	Asam pentadekanoat
3	12,37	228	2,60	Asam miristat
4	11,91	226	0,15	Pentadekanal
5	10,13	200	2,55	Asam laurat.
6	2,93	116	0,68	heptanol
7	2,85	102	0,93	heksanol

Hasil fotodegradasi asam palmitat yang diiradiasi UV selama 3 jam ternyata sama dengan hasil fotodegradasi asam palmitat yang diiradiasi

dengan UV selama 1 dan 2 jam dengan perbedaan hanya pada jumlah yang terdegradasi dan jumlah yang terbentuk

Kromatogram GC-MS untuk asam palmitat dalam pelarut *n*-heksana yang diiradiasi selama 4 jam dengan sinar UV dapat dilihat pada Gambar 4.18 berikut ini.



Gambar 4.18. Kromatogram GC-MS asam palmitat diiradiasi UV selama 4 jam

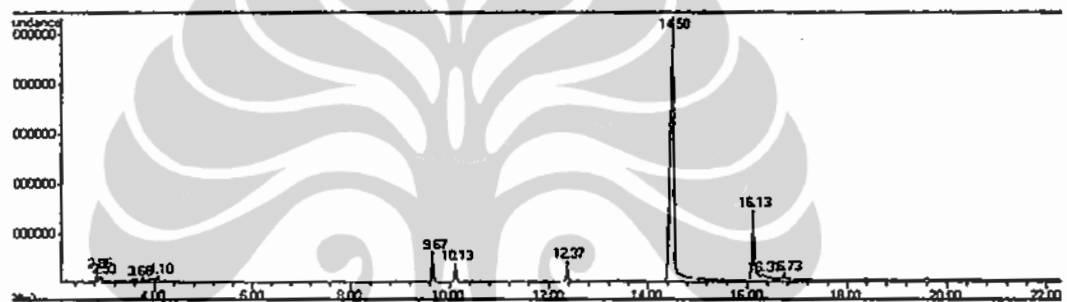
Hasil analisis dengan menggunakan GC-MS fotodegradasi asam palmitat menunjukkan banyak puncak yang muncul dan setelah diidentifikasi dari masing-masing puncak, maka hasil degradasinya disajikan pada Tabel 4.7 di bawah ini.

Tabel 4.7 Identifikasi produk fotodegradasi asam palmitat diiradiasi UV 4 jam

Puncak	Rt	BM	Area (%)	Senyawa
1	14,50	256	66,43	Asam palmitat
2	13,41	242	0,50	Asam pentadekanoat
3	12,37	228	2,47	Asam miristat
4	11,91	226	0,22	Pentadekanal
5	10,13	200	1,97	Asam laurat
6	2,93	116	0,78	heptanol
7	2,85	102	0,95	heksanol

Hasil fotodegradasi asam palmitat yang diiradiasi UV selama 4 jam ternyata sama dengan hasil fotodegradasi asam palmitat yang diiradiasi dengan UV selama 1, 2 dan 3 jam dengan perbedaan hanya pada jumlah yang terdegradasi dan jumlah yang terbentuk

Kromatogram GC-MS untuk asam palmitat dalam pelarut heksana yang diiradiasi selama 6 jam dengan sinar UV dapat dilihat pada Gambar 4.20.



Gambar 4.20 Kromatogram GC-MS asam palmitat diiradiasi UV selama 6 jam

Hasil analisis dengan menggunakan GC-MS fotodegradasi asam palmitat menunjukkan banyak puncak yang muncul dan setelah diidentifikasi dari masing-masing puncak, maka hasil degradasinya disajikan pada Tabel 4.8 di bawah ini.

Tabel 4.8. Identifikasi produk fotodegradasi asam palmitat diiradiasi UV 6 jam

Puncak	Rt	BM	Area (%)	Senyawa
1	14,50	256	64,61	Asam palmitat
2	13,41	242	0,25	Asam pentadekanoat
3	12,37	228	2,79	Asam miristat
4	11,91	226	0,15	Pentadekanal
5	10,13	200	2,36	Asam laurat
6	2,92	116	0,52	heptanol
7	2,85	102	0,71	heksanol

Hasil fotodegradasi asam palmitat yang diiradiasi UV selama 6 jam ternyata sama dengan hasil fotodegradasi asam palmitat yang diiradiasi dengan UV selama 1, 2, 3 dan 4 jam dengan perbedaan pada jumlah yang terdegradasi dan jumlah yang terbentuk.

Identifikasi produk intermediet fotodegradasi asam palmitat sampai pada jam ke-6 terlihat tidak ada perubahan sama sekali dan hasilnya disajikan pada Tabel 4.9 berikut ini.

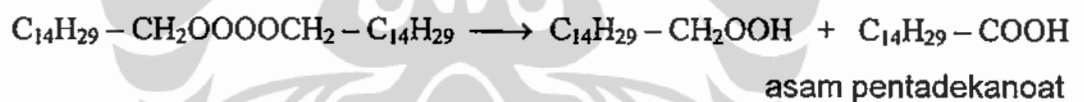
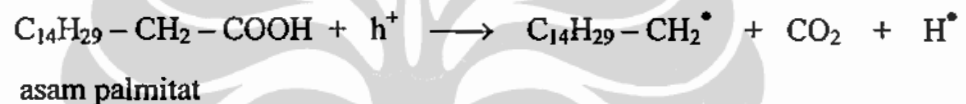
Tabel 4.9. Identifikasi produk hasil fotodegradasi asam palmitat

Waktu Iradiasi UV	Senyawa	Area (%)	Waktu Iradiasi UV	Senyawa	Area (%)
0 menit	Asam palmitat	100	2 jam	Asam palmitat	80,82
				Asam pentadekanoat	0,27
				Asam miristat	2,42
				Pentadekanal	0,13
				Asam laurat	3,03
				Heptanol	0,58
				Heksanol	0,69
Persen area dari puncak lain		0	Persen area dari puncak lain		12,06
15 menit	Asam palmitat Asam miristat	97,98 2,02	3 jam	Asam palmitat	75,44
				Asam pentadekanoat	0,24
				Asam miristat	2,60
				Pentadekanal	0,15
				Asam laurat	2,55
				Heptanol	0,68
				Heksanol	0,93
Persen area dari puncak lain			Persen area dari puncak lain		17,41
30 menit	Asam palmitat Asam miristat	95,63 4,37	4 jam	Asam palmitat	66,43
				Asam pentadekanoat	0,50
				Asam miristat	2,47
				Pentadekanal	0,22
				Asam laurat	1,97
				Heptanol	0,78
				Heksanol	0,95
Persen area dari puncak lain			Persen area dari puncak lain		26,68
1 jam	Asam palmitat	87,69	6 jam	Asam palmitat	64,61
	Asam pentadekanoat	0,51		Asam pentadekanoat	0,25
	Asam miristat	3,10		Asam miristat	2,79
	Pentadekanal	0,29		Pentadekanal	0,15
	Asam laurat	2,92		Asam laurat	2,36
	Heptanol	0,52		Heptanol	0,52
	Heksanol	0,73		Heksanol	0,71
Persen area dari puncak lain		4,24	Persen area dari puncak lain		28,61

#### 4.4. Evaluasi Mekanisme Reaksi Fotodegradasi Asam Palmitat

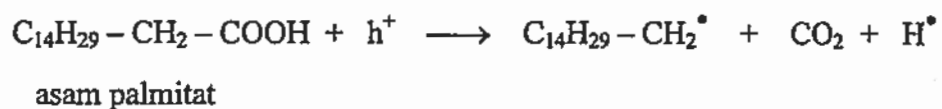
Berdasarkan produk intermediet yang diidentifikasi dengan GC-MS, yaitu asam pentadekanoat, pentadekanal, asam miristat, asam laurat, heptanol dan heksanol, maka fotodegradasi asam palmitat diusulkan mengikuti dekarboksilasi Kolbe dan menghasilkan radikal alkil peroksida [6, 14, 17].

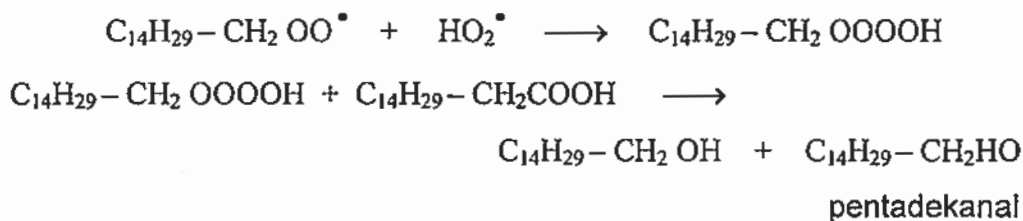
1. Mekanisme perubahan asam palmitat (heksadekanoat) menjadi asam pentadekanoat



2. Mekanisme perubahan asam palmitat (heksadekanoat) menjadi pentadekana

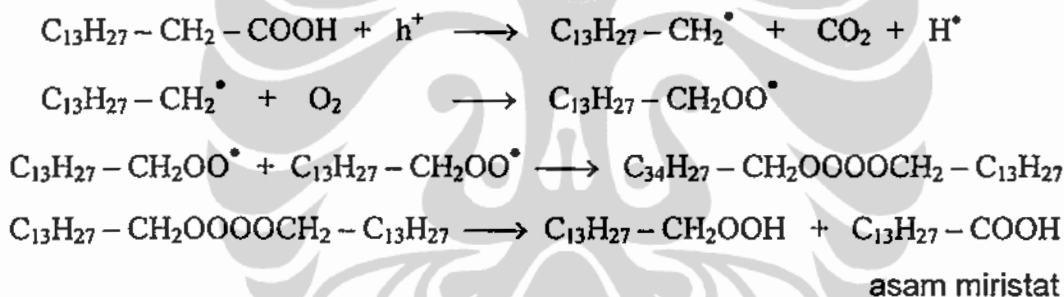
Radikal alkoksi bisa juga bereaksi dengan radikal hidropoksi yang berasal dari reaksi elektron dengan oksigen dan ion  $\text{H}^+$ . Hasil reaksi adalah tetroksida dan akan menghasilkan pentadekanal.





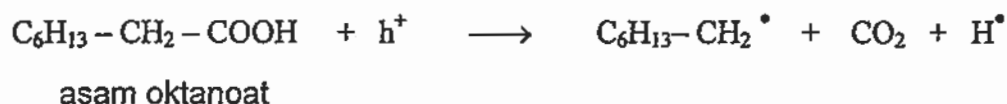
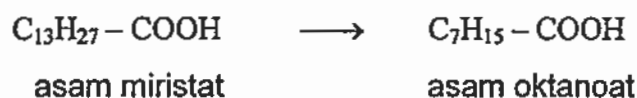
### 3. Mekanisme perubahan asam pentadekanoat menjadi asam miristat (tetradekanoat)

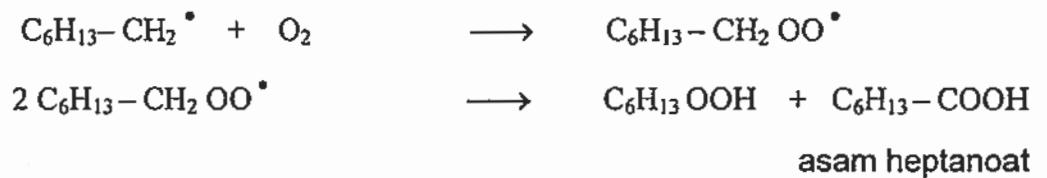
Asam pentadekanoat akan mengikuti mekanisme yang sama, yaitu bereaksi dengan *hole* dan oksigen menghasilkan radikal alkil peroksida untuk membentuk asam tetradekanoat atau asam miristat.



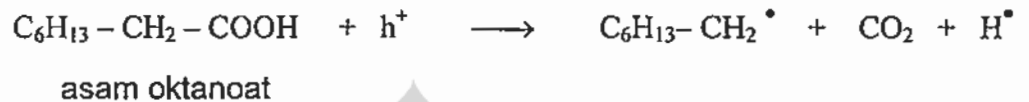
### 3. Mekanisme perubahan asam miristat menjadi asam heptanoat

Asam miristat akan membentuk asam laurat dan asam ini selanjutnya mengalami reaksi berantai untuk membentuk asam oktanoat. Asam oktanoat selanjutnya mengalami reaksi dekarboksilasi Kolbe untuk membentuk asam heptanoat, heptanal dan heptanol.





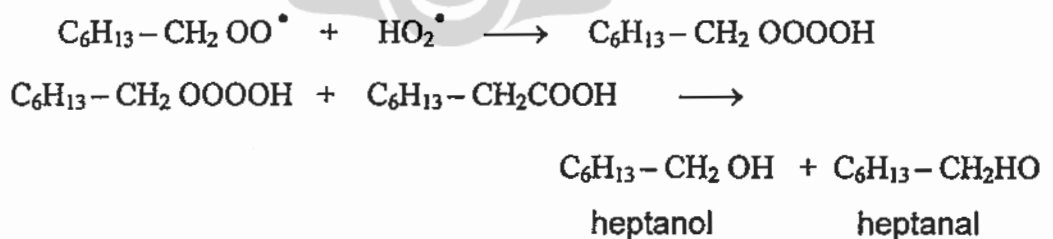
### 3. Mekanisme perubahan asam oktanoat menjadi asam heptanol



Elektron akan bereaksi dengan oksigen membentuk radikal superoksida dan selanjutnya radikal ini bereaksi dengan ion  $\text{H}^\bullet$  menghasilkan radikal hidroperoksi.



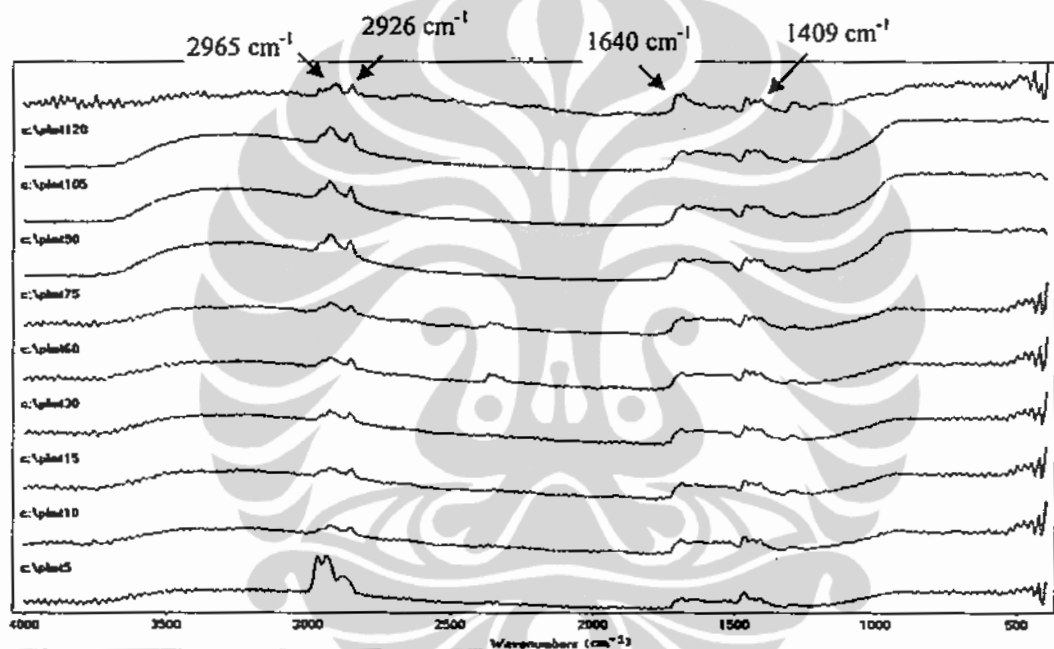
Radikal alkil peroksida akan bereaksi dengan radikal hidroperoksi membentuk tetroksida.



Asam heptanoat akan menjalani reaksi yang sama dengan asam oktanoat untuk menghasilkan heksanol.

### 4.3.3. Analisis Fotodegradasi Asam Palmitat dengan FTIR

Analisis dengan alat GC-MS terhadap fotodegradasi asam palmitat memberikan asam pentadekanoat, asam miristat, pentadekanal, asam laurat, heptanol dan heksanol. Selanjutnya akan dilakukan analisis dengan alat *in-situ* FTIR untuk melihat perubahan gugus fungsi selama proses degradasi.

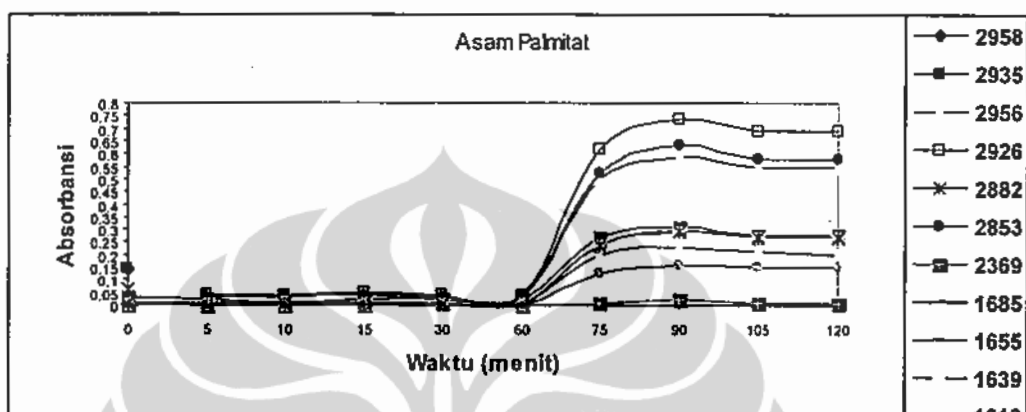


Gambar 4.21 Spektra FTIR asam palmitat dalam pelarut *n*-heksana

Dari Gambar 4.21 terlihat adanya perubahan absorbansi puncak serapan pada  $2965\text{ cm}^{-1}$ ,  $2926\text{ cm}^{-1}$ ,  $1640\text{ cm}^{-1}$  dan  $1409\text{ cm}^{-1}$ . Pada Gambar 4.22 dan Tabel 4.10 terlihat perubahan absorbansi puncak serapan yang dibandingkan dengan garis dasar untuk masing-masing spektra. Ada puncak yang hilang dari spektra asam palmitat awal dan munculnya puncak-puncak baru pada penyinaran UV mulai dari menit ke-



5. Umumnya terjadi kenaikan absorbansi pada setiap puncak yang disebabkan oleh kenaikan vibrasi antar ikatan dalam molekul asam palmitat.



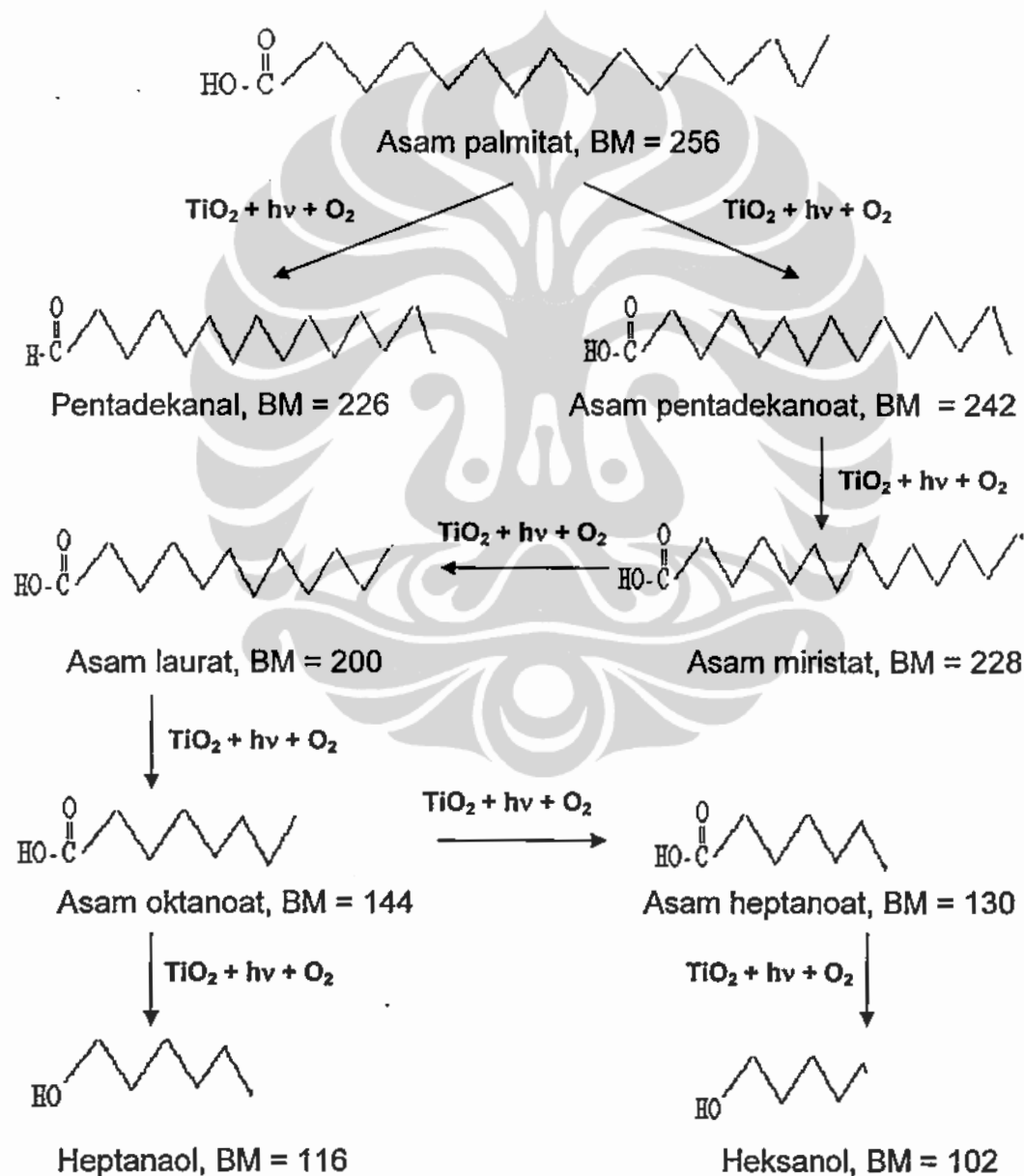
Gambar 4.22. Perubahan absorbansi spektra FT-IR degradasi asam palmitat

Tabel 4.10. Data perubahan absorbansi spektra FTIR degradasi asam palmitat

Puncak ( $\text{cm}^{-1}$ )	Absorbansi									
	0 mnt (0,34)	5 mnt (0,38)	10 m (0,36)	15 m (0,34)	30 m (0,37)	60 m (0,36)	75 m (0,71)	90 m (0,80)	105 (0,76)	120 (0,76)
2968	0,14									
2935	0,14									
2956		0,03	0,03	0,04	0,03	0,03	0,50	0,59	0,55	0,55
2926		0,04	0,04	0,05	0,04	0,04	0,62	0,74	0,69	0,69
2882	0,06									
2853		0,03	0,04	0,04	0,03	0,04	0,52	0,63	0,58	0,58
2369	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,01	0,02	0,01	0,01
1685	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,25	0,29	0,27	0,27
1655	0,00									
1639	0,00	0,00	0,01	0,01	0,01	0,01	0,25	0,30	0,27	0,27
1628	0,00									
1616		0,00	0,01	0,01	0,01	0,01	0,25	0,30	0,27	0,27
1536	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,20	0,23	0,21	0,21
1509	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,20	0,23	0,21	0,21
1463	0,03	0,02	0,01	0,02	0,02	0,02	0,27	0,31	0,28	0,28
1417	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,24	0,29	0,27	0,27
1290	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,00	0,13	0,16	0,15	0,15

Berdasarkan pelacakan pada spektra masing-masing produk intermediet dan mekanisme fotodegradasi yang diusulkan dari proses

fotodegradasi asam palmitat dengan bantuan sinar UV serta mekanisme reaksi degradasi asam palmitat yang dibahas di atas, maka dapat diusulkan mekanisme fotodegradasi asam palmitat pada lapisan tipis fotokatalis titanium dioksida setelah diiradiasi dengan sinar UV dan disajikan pada Gambar 4.23 berikut ini.



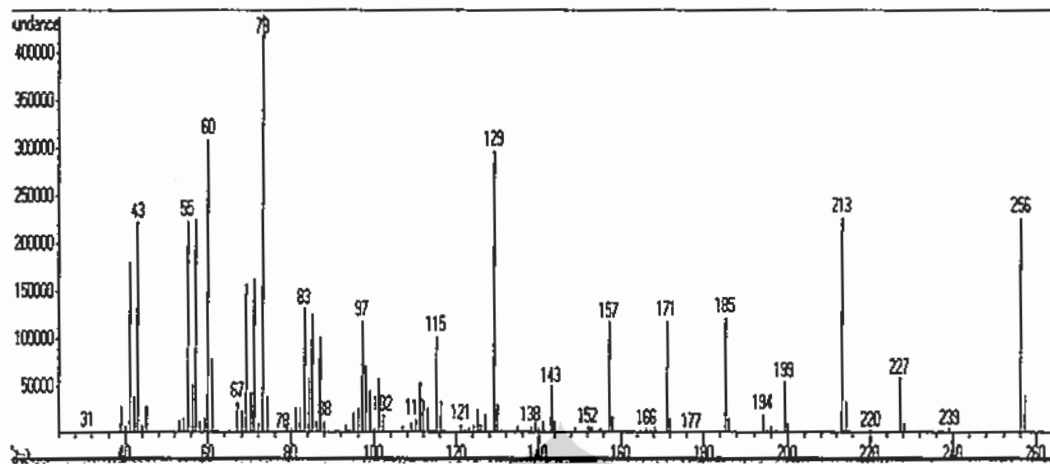
Gambar 4.23. Mekanisme fotodegradasi asam palmitat yang diusulkan

Romeas, V [14] pada penelitian degradasi asam palmitat pada film  $\text{TiO}_2$  yang dianalisis dengan HPLC dengan memakai larutan NaOH menunjukkan keberadaan asam formiat dan asam asetat, sedangkan analisis dengan GC-MS dengan pelarut  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  menunjukkan keberadaan lima asam karboksilat yang mengandung atom C 8 sampai 12 (asam oktanoat, asam nonanoat, asam dekanoat, asam undekanoat dan asam dodekanoat) dan alkohol primer (heksanol dan heptanol) yang terdeteksi dalam fasa gas.

#### **4.3.5. Analisis Spektra Massa Produk Intermediet Fotodegradasi Asam Palmitat**

Produk intermediet hasil fotodegradasi asam palmitat yang disinari UV mulai dari lama penyinaran UV 1 jam sampai lama penyinaran UV 6 jam tidak berbeda. Hasil yang diperoleh adalah asam pentadekanoat pada  $R_t$  13,41, asam miristat pada  $R_t$  12,37, pentadekanal pada  $R_t$  11,91, asam laurat pada  $R_t$  10,13, heptanol pada  $R_t$  2,91 dan heksanol pada  $R_t$  2,85. Analisis spektra massa dari masing-masing produk intermediet tersebut dibahas di bawah ini.

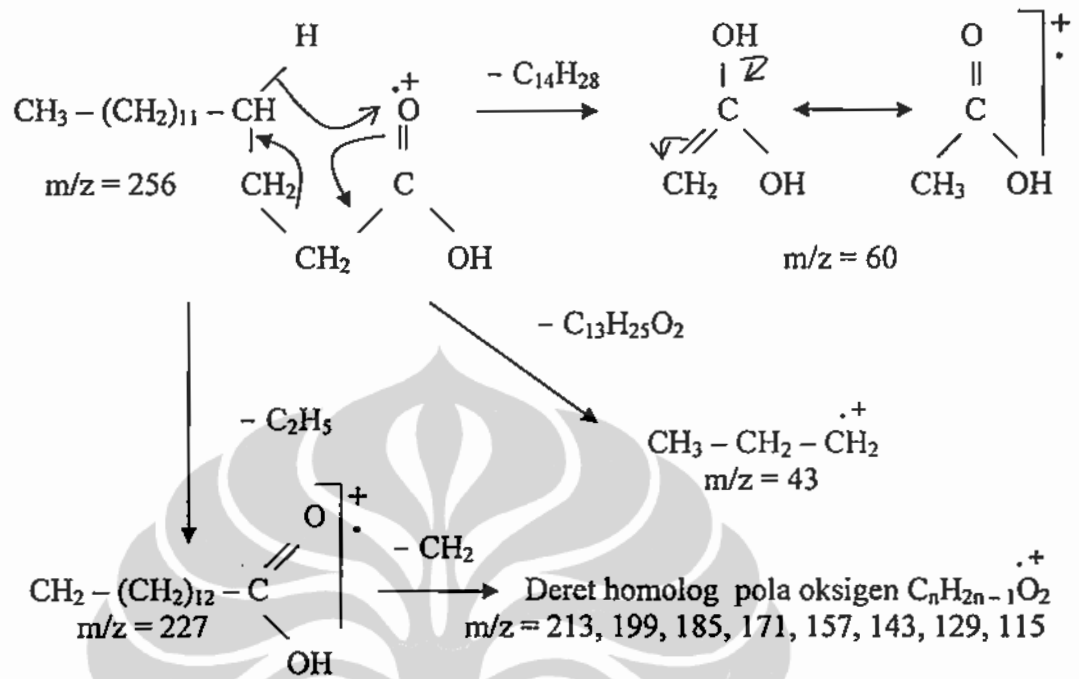
Puncak pada  $R_t$  14,50 diperkirakan berasal dari asam palmitat. Spektrum massa dari asam palmitat disajikan pada Gambar 4.24.



Gambar 4.24. Spektrum massa asam palmitat

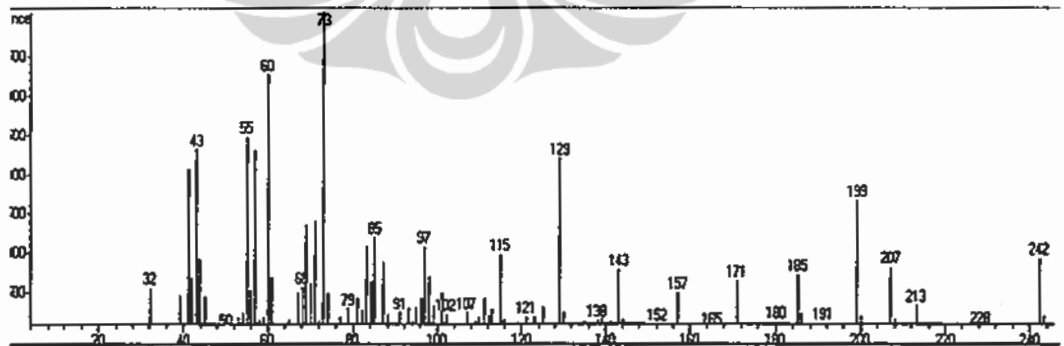
Dari Gambar 4.24 terlihat ion molekul dari senyawa ini pada  $M^+$  256 yang berasal dari senyawa  $C_{16}H_{32}O_2^+$ . Menurut Sastrohamidjojo [30] asam umumnya menunjukkan ion molekul yang jelas limpahan relatifnya dan semakin tinggi dengan kenaikan bobot molekul untuk asam-asam n-alkanoat,  $C_6$  ke atas. Spektra massa asam alifatik sangat mirip dengan spektra massa dari metil ester.

Puncak pada  $m/z$  60 berasal dari  $C_2H_4O_2^+$  yang terbentuk karena penataan ulang McLafferty. Fragmentasi yang banyak muncul adalah deret ion  $C_nH_{2n-1}O_2^+$  yang memberikan limpahan pada  $m/z$  115, 129, 143, 157, 171, 185, 199, 213 dan 227. Menurut Silverstein dkk., [36] senyawa asam rantai panjang disamping mengandung deret pola senyawa  $C_nH_{2n-1}O_2^+$  juga mengandung deret ion  $C_nH_{2n-1}$  sebagai pola hidrokarbon. Puncak pada  $m/z$  73 berasal dari  $C_3H_5O_2^+$  karena lepasnya gugus  $C_{13}H_{27}^+$ . Mekanisme fragmentasi yang diusulkan dari senyawa asam palmitat disajikan pada Gambar 4.25.



Gambar 4.25. Mekanisme fragmentasi asam palmitat yang diusulkan

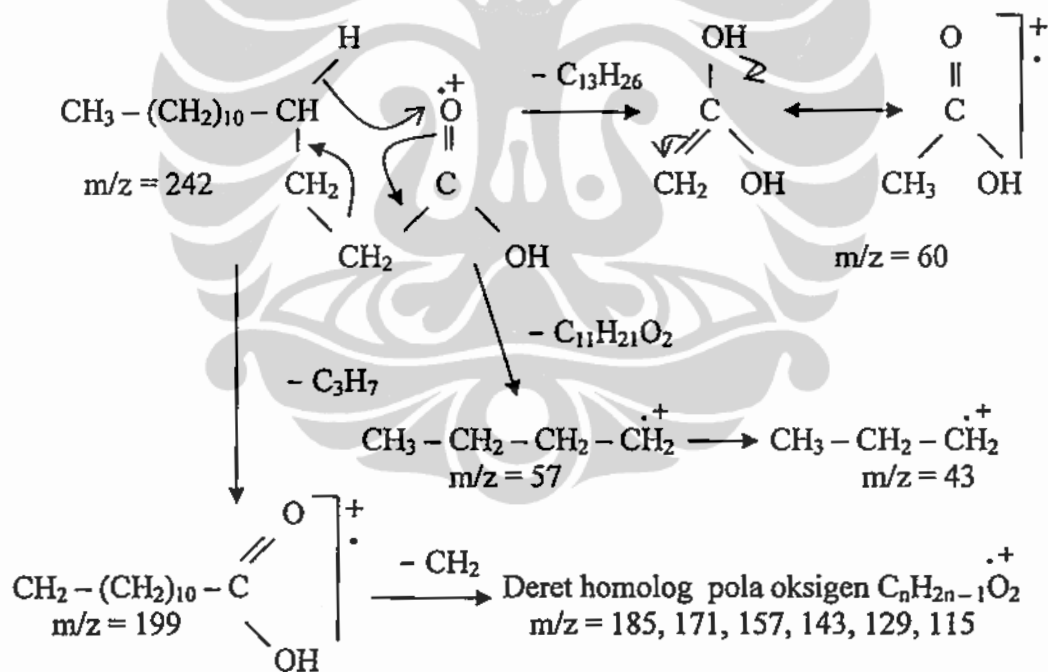
Puncak nomor 2 pada kromatogram fotodegradasi asam palmitat dengan waktu retensi 13,41 memberikan spektrum massa seperti asam pentadekanoat yang ditunjukkan pada Gambar 4.26.



Gambar 4.26. Spektrum massa asam pentadekanoat

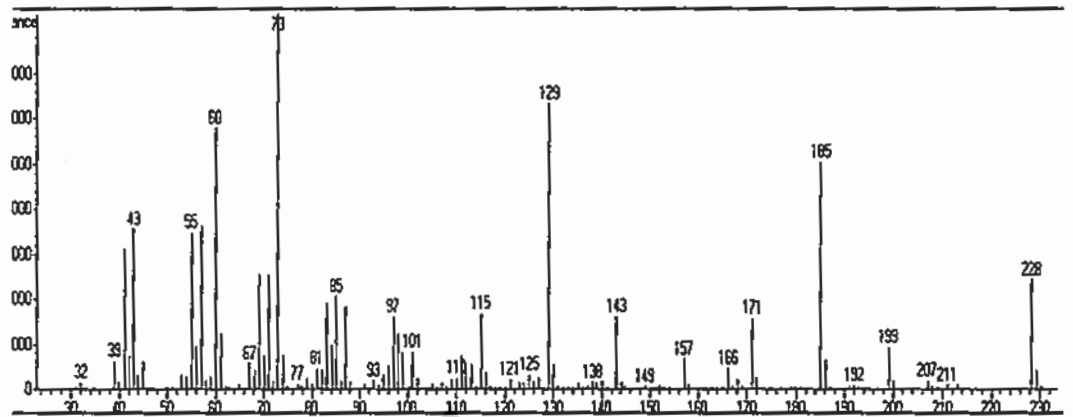
Pada Gambar 4.26 terlihat bahwa ion molekul dari senyawa ini pada  $m/z$  242 berasal dari  $\text{C}_{14}\text{H}_{28}\text{O}_2^{\cdot+}$ . Puncak pada  $m/z$  60 berasal dari

$C_2H_4\dot{O}_2^+$  yang dihasilkan karena terjadi penataan ulang McLafferty, yaitu terjadinya perpindahan  $\gamma$ -hidrogen. Puncak pada 199 berasal dari  $C_{12}H_{23}\dot{O}_2^+$  yang dihasilkan karena ion molekul melepaskan gugus  $C_3H_7^+$ . Selanjutnya puncak pada  $m/z$  185, 171, 157, 143, 129, 115, 101 dan 73 terbentuk karena lepasnya gugus  $CH_2$  secara berturut-turut. Puncak  $m/z$  85 berasal dari lepasnya gugus  $C_6H_{13}$  dari ion molekul dan puncak  $m/z$  43 berasal dari lepasnya gugus  $C_3H_7^+$  dari ion molekul. Mekanisme fragmentasi yang diusulkan dari asam pentadekanoat disajikan pada Gambar 4.27.

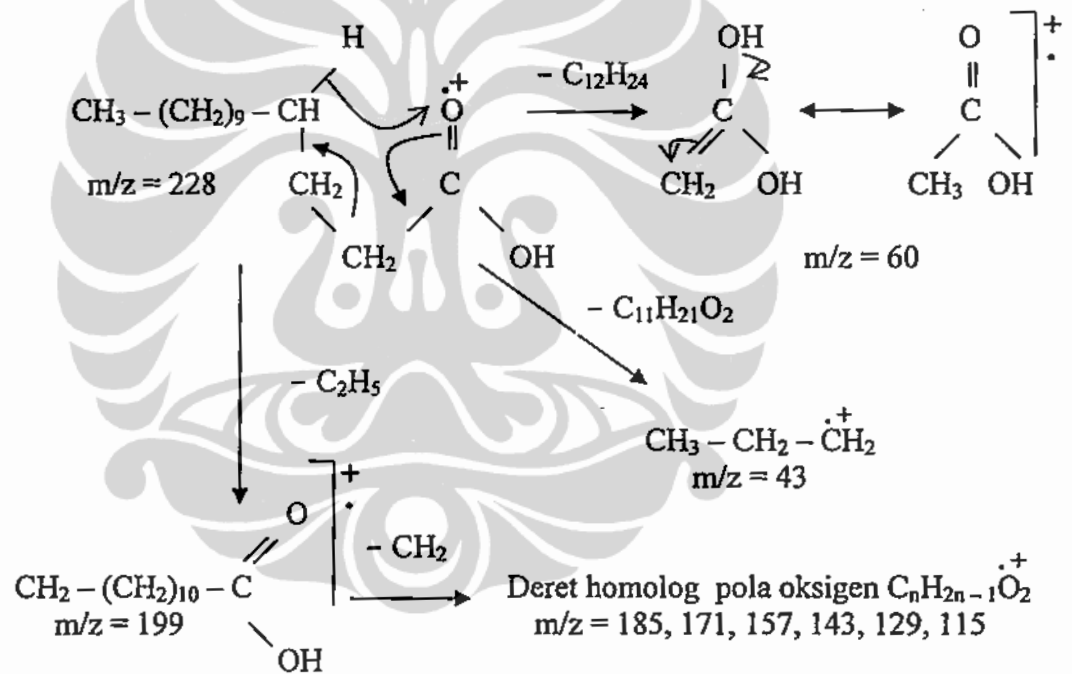


Gambar 4.27. Mekanisme fragmentasi asam pentadekanoat yang diusulkan

Puncak nomor 3 pada kromatogram fotodegradasi asam palmitat dengan waktu retensi 12,37 memberikan spektrum massa seperti asam miristat yang ditunjukkan pada Gambar 4.28.



Gambar 4.28. Spektrum massa asam miristat

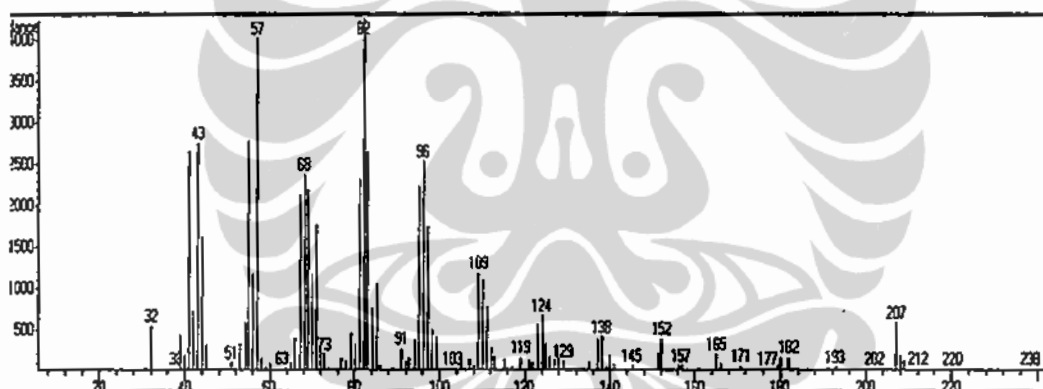


Gambar 4.29. Mekanisme fragmentasi asam miristat yang diusulkan

Dari Gambar 4.28 terlihat bahwa ion molekul dari senyawa ini pada  $m/z$  228 berasal dari  $\text{C}_{14}\text{H}_{28}\text{O}_2^+$ . Puncak pada  $m/z$  60 berasal dari  $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2^+$  yang dihasilkan karena terjadi penataan ulang McLafferty, yaitu terjadinya perpindahan  $\gamma$ -hidrogen. Puncak pada 199 berasal dari  $\text{C}_{12}\text{H}_{23}\text{O}_2^+$  yang dihasilkan karena ion molekul melepaskan gugus  $\text{C}_2\text{H}_5^+$ . Selanjutnya

puncak ini melepaskan gugus metilen secara berturut-turut sehingga dihasilkan puncak-puncak pada  $m/z$  185, 171, 157, 143, 129, 115, 101 dan 73. Puncak  $m/z$  85 berasal dari lepasnya gugus  $C_6H_{13}^+$  dari ion molekul dan puncak  $m/z$  43 berasal dari lepasnya gugus  $C_3H_7^+$  dari ion molekul. Mekanisme fragmentasi yang diusulkan dari asam miristat disajikan pada Gambar 4.29.

Puncak nomor 4 pada kromatogram fotodegradasi asam palmitat dengan waktu retensi 11,91 memberikan spektrum massa seperti pentadekanal yang ditunjukkan pada Gambar 4.30.



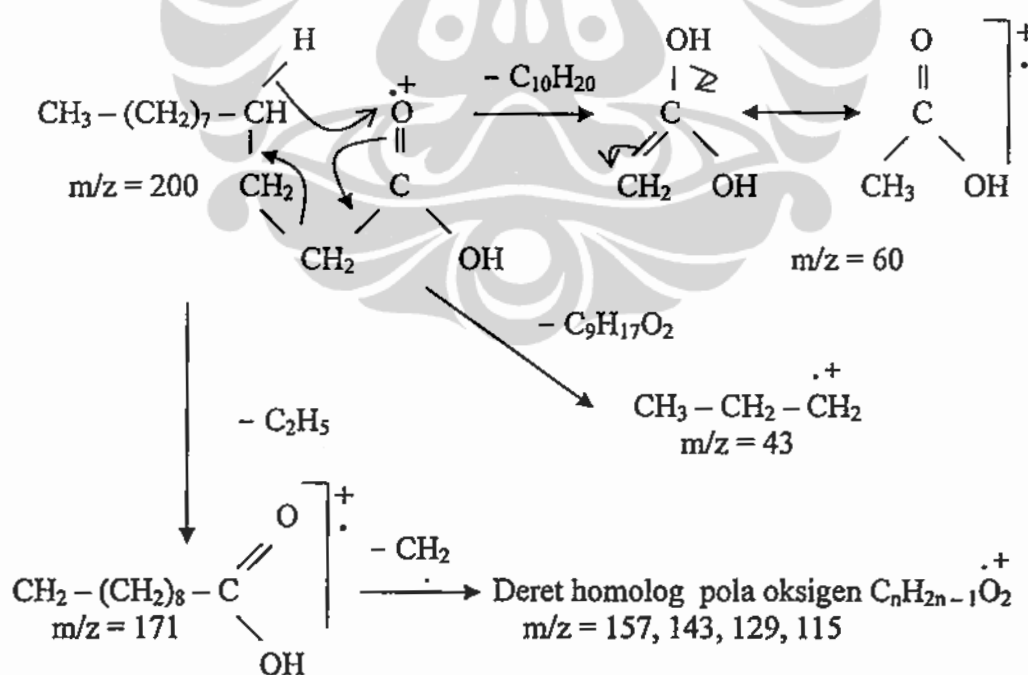
Gambar 4.30. Spektrum massa pentadekanal

Pada Gambar 4.30 tidak terlihat adanya ion molekul pada  $m/z$  226. Puncak pada  $m/z$  44 berasal dari  $C_2H_4O^+$  dan mencirikan senyawa alkanal sebagai akibat penataan ulang McLafferty. Puncak pada  $m/z$  182 dihasilkan dari  $C_{13}H_{26}^+$  sebagai akibat lepasnya gugus  $C_2H_4O^+$ . Puncak pada  $m/z$  207 berasal dari lepasnya air dari M-I. Menurut Silverstein [36] dengan bertambah panjangnya rantai aldehid maka pola hidrokarbon akan



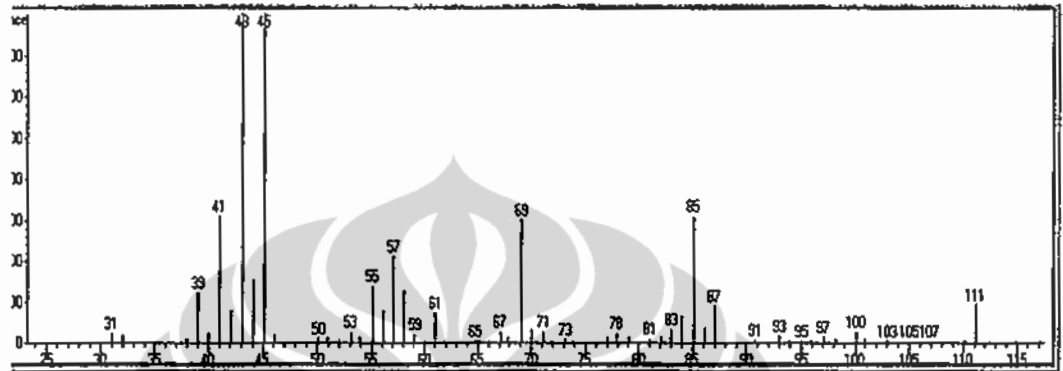


Pada Gambar 4.32 terlihat ion molekul dengan  $m/z$  200 yang berasal dari senyawa  $C_{12}H_{24}O_2^+$ , Puncak pada  $m/z$  43 berasal dari  $C_3H_7^+$  dan puncak pada  $m/z$  60 berasal dari  $C_2H_4O_2^+$  yang terbentuk karena penataan ulang McLafferty. Fragmentasi yang banyak muncul adalah deret ion  $C_nH_{2n-1}O_2^+$  yang memberikan limpahan pada  $m/z$  45, 59, 73, 87, 101, 115, 129, 143, 157, 171 dan 185. Menurut Silverstein dkk., [32] senyawa asam rantai panjang disamping mengandung deret pola senyawa  $C_nH_{2n-1}O_2^+$  juga mengandung deret pola alkil  $C_nH_{2n-1}$  yang memberikan limpahan pada  $m/z$  29, 43, 57, 71, 85, 99, 113 dan seterusnya. Mekanisme fragmentasi yang diusulkan dari senyawa asam laurat disajikan pada Gambar 4.33.



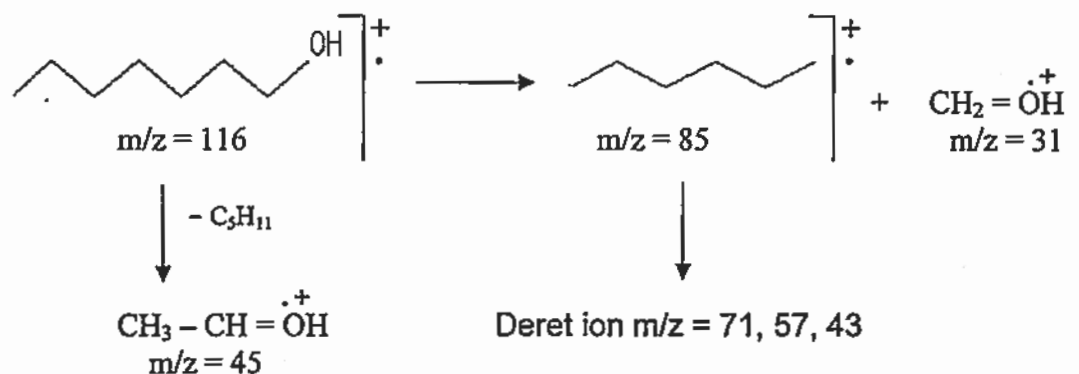
Gambar 4.33. Mekanisme fragmentasi asam laurat yang diusulkan

Puncak nomor 6 pada kromatogram fotodegradasi asam palmitat dengan waktu retensi 2,91 memberikan spektrum massa seperti heptanol yang ditunjukkan pada Gambar 4.34.



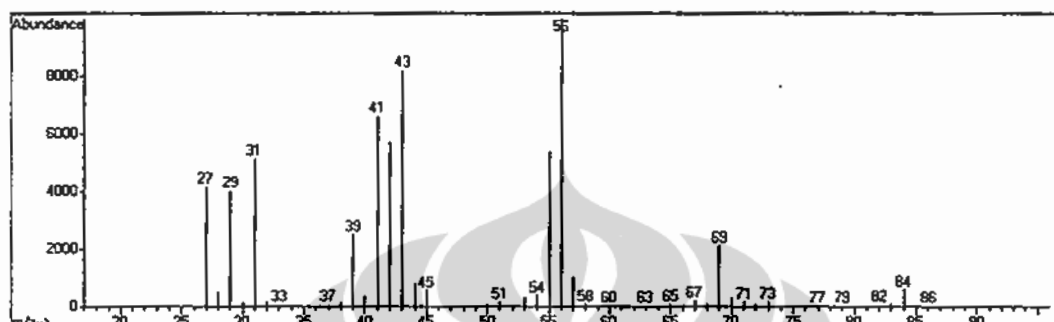
Gambar 4.34. Spektrum massa heptanol

Dalam Gambar 4.34 tidak terlihat ion molekul pada  $m/z$  116 dan muncul puncak pada  $m/z$  85 yang berasal dari  $C_6H_{13}^+$  akibat lepasnya gugus  $CH_2=OH^+$  dan memberikan puncak pada  $m/z$  31. Puncak pada  $m/z$  71, 57 dan 43 berasal dari gugus  $C_6H_{13}^+$  karena lepasnya gugus  $CH_2^+$ . Puncak pada  $m/z$  45 berasal dari  $C_2H_5O^+$  yang dihasilkan karena lepasnya gugus  $C_5H_{11}^+$ . Mekanisme fragmentasi heptanol yang diusulkan disajikan pada Gambar 4.35.



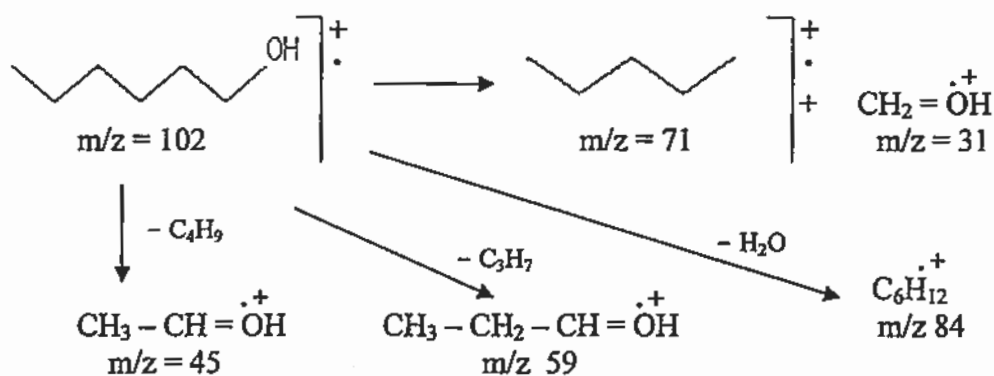
Gambar 4.35. Mekanisme fragmentasi heptanol yang diusulkan

Puncak nomor 7 pada kromatogram fotodegradasi asam palmitat dengan waktu retensi 2,85 memberikan spektrum massa seperti heksanol yang ditunjukkan pada Gambar 4.36.



Gambar 4.36. Spektrum massa heksanol

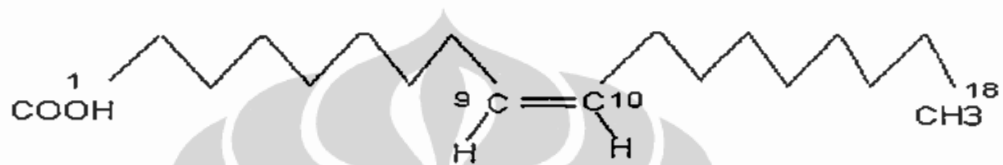
Dalam Gambar 4.36 tidak terlihat ion molekul pada  $m/z$  102 dan muncul puncak pada  $m/z$  69 yang berasal dari  $C_5H_9^+$  akibat lepasnya gugus  $CH_2=OH^+$  dari M-2 dan memberikan puncak pada  $m/z$  31. Puncak pada  $m/z$  71 berasal dari gugus  $C_5H_{11}^+$  karena lepasnya gugus  $CH_2=OH^+$  dari ion molekul. Puncak pada  $m/z$  84 berasal dari lepasnya air dari ion molekul. Puncak pada  $m/z$  43 berasal dari  $C_3H_7^+$  yang lepas dari ion molekul. Mekanisme fragmentasi heksanol yang diusulkan disajikan pada Gambar 4.37.



Gambar 4.37. Mekanisme fragmentasi heksanol yang diusulkan

#### 4.4. Fotodegradasi Asam Oleat

Asam oleat termasuk ke dalam asam lemak tak jenuh dari kelapa sawit dengan rumus molekul  $C_{17}H_{33}COOH$  (18:1) dan mempunyai satu ikatan rangkap antara atom C-9 dan atom C ke-10. Asam oleat mempunyai nama lain, yaitu asam 9-oktadekanoat.

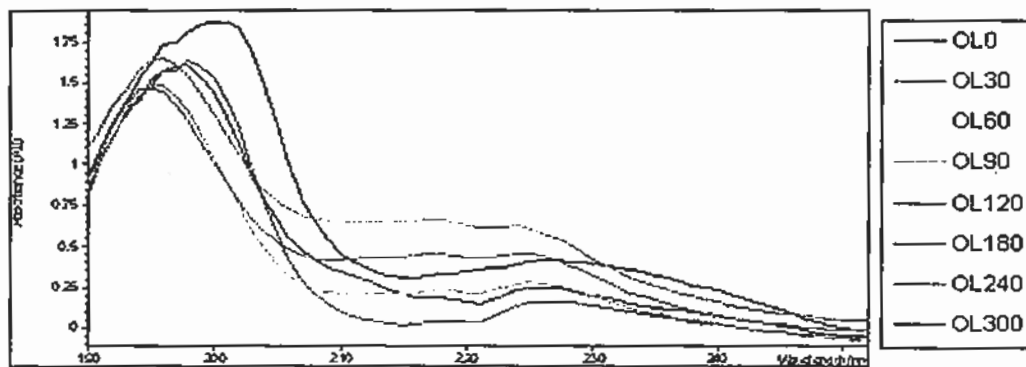


Gambar 4.38 Struktur asam oleat

Fotodegradasi asam oleat akan dianalisis dengan alat UV-Vis, GC-MS dan *in-situ* FTIR untuk mengetahui proses yang terjadi selama fotodegradasi dan produk intermediet yang terbentuk.

##### 4.4.1. Analisis Fotodegradasi Asam Oleat dengan UV-Vis

Untuk mengetahui perubahan pada asam oleat dalam pelarut *n*-heksana yang terjadi selama proses degradasi, dilakukan pengukuran asam oleat yang tersisa pada setiap waktu sampling. Pengukuran dilakukan pada panjang gelombang 350 nm sampai 190 nm dan panjang gelombang maksimum pada 202 nm. konsentrasi asam oleat yang diukur adalah 500 ppm dan variasi penyinaran UV adalah 0, 30, 60, 90, 120, 180, 240 dan 300 menit. Hasil pengukuran penurunan absorbansi asam oleat ditunjukkan pada Gambar 4.39 di bawah ini.



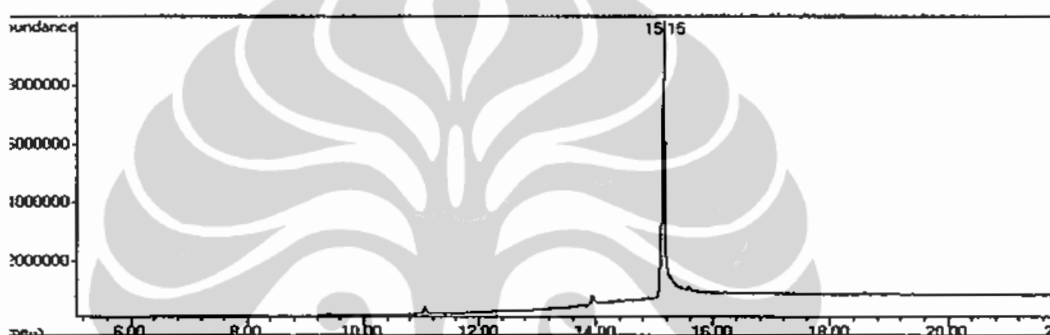
Gambar 4.39 Spektrum penurunan absorbansi degradasi asam oleat pada konsentrasi 500 ppm dengan variasi waktu iradiasi 0, 30, 60, 90, 120, 180, 240 dan 300 menit

Hasil dari Gambar 4.39 memperlihatkan bahwa pada larutan asam oleat yang belum diiradiasi (0 menit) terlihat puncak utama pada panjang gelombang 202 nm yang berasal dari asam oleat. Pada iradiasi berikutnya, puncak utama terjadi penurunan yang signifikan dan muncul puncak kedua pada panjang gelombang 227 nm yang diindikasikan sebagai senyawa intermediat hasil degradasi dari asam oleat.

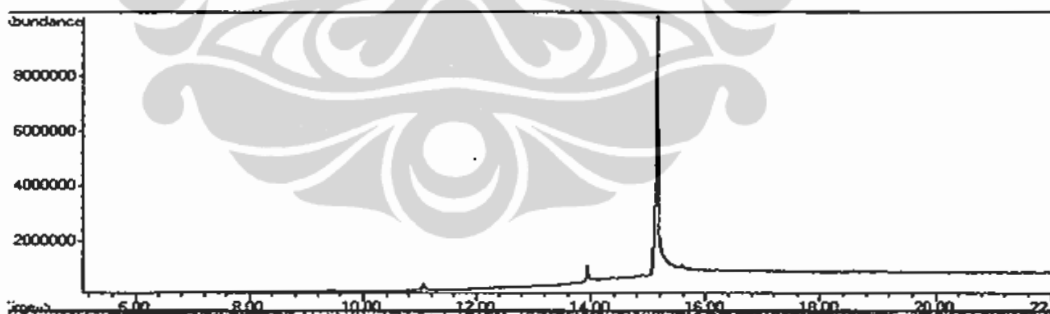
Hasil analisis melalui spektrofotometer UV-Vis ini menunjukkan bahwa fotodegradasi senyawa organik bisa juga berlangsung tanpa melibatkan medium air. Hal ini membuktikan bahwa proses degradasi bisa diinisiasi oleh *hole* yang terbentuk pada saat katalis  $\text{TiO}_2$  diradiasi oleh sinar ultraviolet. Hal ini sesuai dengan yang dikemukakan oleh Pelizzetti [23] bahwa senyawa organik terdegradasi oleh *hole* (lubang positif) bila memakai pelarut organik. Proses degradasi yang telah banyak diteliti dan dilaporkan adalah fotodegradasi yang melibatkan medium air dan akan menghasilkan radikal hidroksil yang akan menginisiasi proses degradasi.

#### 4.4.2 Analisis Fotodegradasi Asam Oleat dengan GC-MS

Fotodegradasi asam oleat juga dianalisis dengan GC-MS dan dilakukan pada asam oleat murni dan asam oleat yang diiradiasi UV dengan waktu 0 jam, 1 jam, 2 jam dan 3 jam. Kromatogram hasil degradasi asam oleat murni ditampilkan pada Gambar 4.40 dan untuk asam oleat yang diiradiasi 0 jam ditunjukkan pada Gambar 4.41.



Gambar 4.40 Kromatogram GC-MS dari asam oleat murni



Gambar 4.41 Kromatogram GC-MS asam oleat dalam pelarut *n*-heksana yang diiradiasi 0 jam

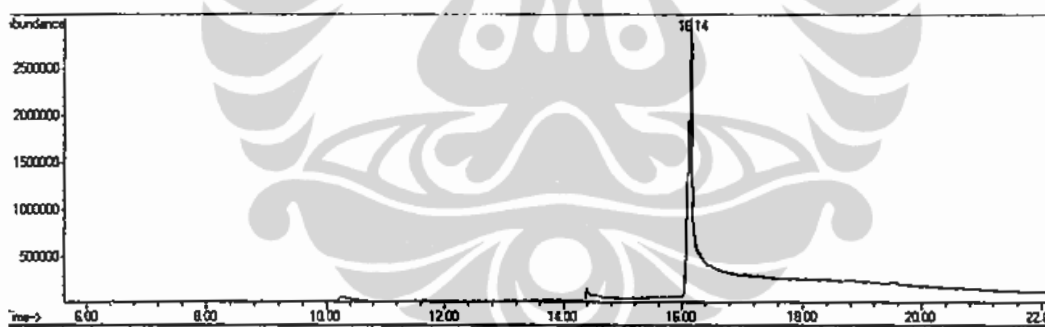
Kromatogram GC-MS asam oleat murni dan asam oleat dalam pelarut *n*-heksana tanpa diiradiasi UV menunjukkan hanya asam oleat saja yang ada dalam larutan. Hal ini dapat dilihat dari hanya ada satu puncak yang muncul pada kromatogram dan dari data instrumen ternyata

relatif tidak ada perubahan pada asam oleat baik waktu retensi maupun persen area.

Tabel 4.11 Hasil fotodegradasi asam oleat murni dan asam oleat dalam pelarut *n*-heksan

Lama Penyinaran	Rt	Area (%)	Nama
Asam oleat murni	15,15	100,0	Asam oleat
Penyinaran 0 jam	15,16	100,0	asam oleat

Kromatogram GC-MS untuk asam oleat dalam pelarut *n*-heksana yang diiradiasi dengan waktu 15 menit dapat dilihat pada Gambar 4.42 berikut ini.

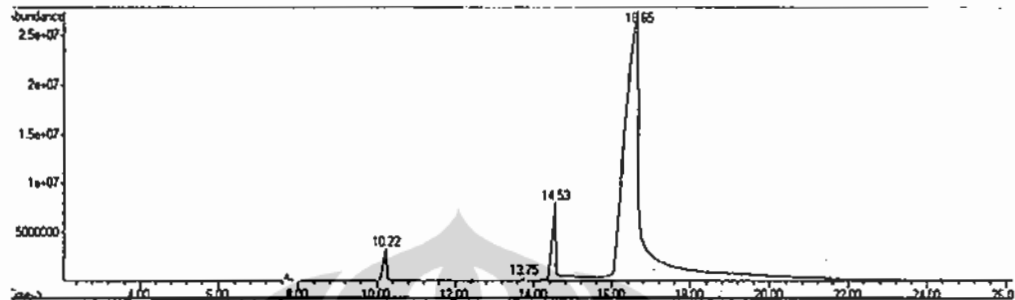


Gambar 4.42 Kromatogram GC-MS asam oleat dalam pelarut *n*-heksana yang diiradiasi dengan sinar UV selama 15 menit

Hasil analisis dengan menggunakan GC-MS fotodegradasi asam oleat menunjukkan hanya muncul satu puncak dan setelah diidentifikasi ternyata puncak untuk asam oleat. Hal ini menunjukkan bahwa asam oleat pada penyinaran UV sampai menit ke-15 belum terdegradasi.



Kromatogram GC-MS untuk asam oleat yang diiradiasi dengan waktu 30 menit dapat dilihat pada Gambar 4.43 berikut ini.



Gambar 4.43 Kromatogram GC-MS asam oleat yang diiradiasi dengan sinar UV selama 30 menit

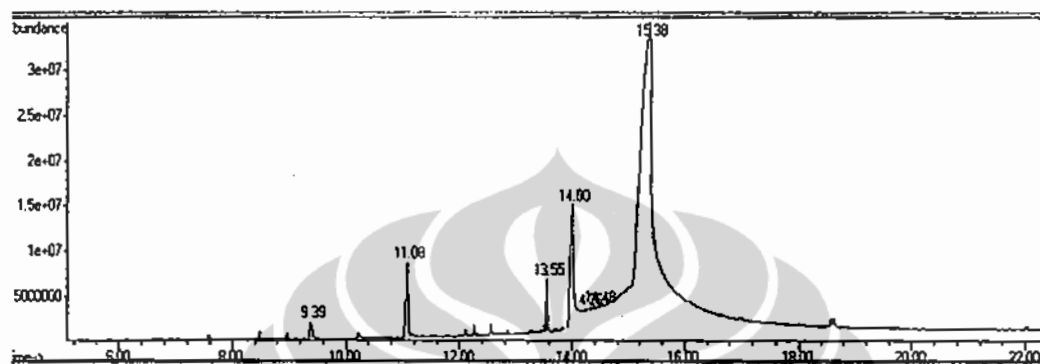
Hasil analisis dengan GC-MS menunjukkan muncul 3 puncak dan setelah diidentifikasi dari masing-masing puncak, maka hasil degradasinya disajikan pada Tabel 4.12 di bawah ini.

Tabel 4.12. Identifikasi produk fotodegradasi asam oleat disinari UV 30 menit

Puncak	Rt	BM	Area (%)	Senyawa
1	16,65	282	90,31	Asam oleat
3	13,75	266	0,05	9-oktadekenal
3			9,64	Tidak teridentifikasi

Iradiasi UV pada menit ke-30 memunculkan puncak baru, yaitu 9-oktadekenal. Hal ini menunjukkan bahwa asam oleat telah mulai terdegradasi menjadi 9-oktadekenal dengan perubahan hanya pada gugus fungsi karboksilat menjadi gugus fungsi alkanal. Puncak pada Rt 14,53 dan Rt 10,22 tidak teridentifikasi.

Kromatogram GC-MS untuk asam oleat dalam pelarut *n*-heksana yang diiradiasi UV dengan waktu 1 jam dapat dilihat pada Gambar 4.44 berikut ini.



Gambar 4.44 Kromatogram GC-MS asam oleat dalam pelarut *n*-heksana yang diiradiasi dengan sinar UV selama 1 jam

Hasil analisis dengan menggunakan GC-MS fotodegradasi asam oleat menunjukkan banyak puncak yang muncul dan setelah diidentifikasi dari masing-masing puncak, maka hasil degradasinya disajikan pada Tabel 4.13 di bawah ini.

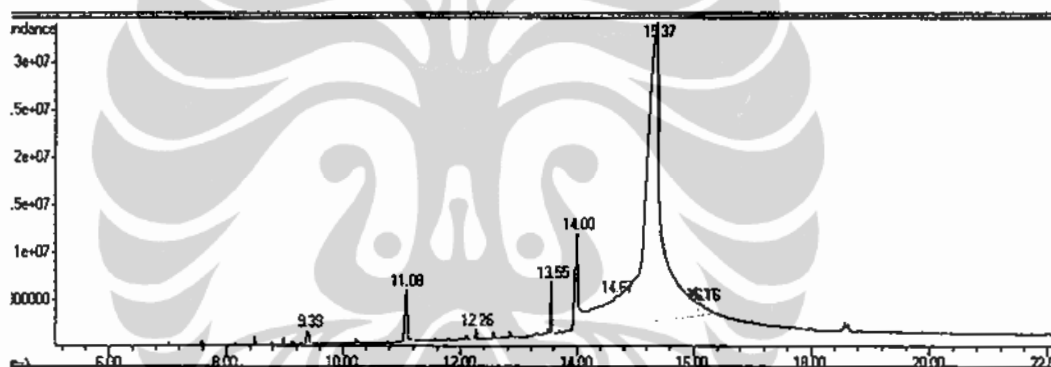
Tabel 4.13. Identifikasi produk fotodegradasi asam oleat disinari UV 1 jam

Puncak	Rt	BM	Area (%)	Senyawa
1	15,36	282	80,797	Asam oleat
2	13,55	266	0,279	9-oktadekenal
3	10,23	172	0,193	Asam 9-oksononanoat
4	7,58	144	0,169	Asam oktanoat
5	7,03	142	0,042	Nonanal
6			18,52	Tidak teridentifikasi

Pada iradiasi UV selama 1 jam, asam oleat terdegradasi menjadi 4 senyawa lain. Nonanal dan asam oksononanoat berasal dari pemutusan

ikatan rangkap antara atom C ke-9 dan atom C ke-10 pada rantai asam oleat dan asam oktanoat berasal dari degradasi asam 9-oksononanoat. Jumlah 9-oktadekenal semakin meningkat dibandingkan pada penyinaran UV selama 30 menit yang berarti asam oleat terdegradasi menjadi 9-oktadekenal semakin banyak.

Kromatogram GC-MS untuk asam oleat dalam pelarut *n*-heksana yang diiradiasi UV dengan waktu 2 jam dapat dilihat pada Gambar 4.45 berikut ini.



Gambar 4.45 Kromatogram GC-MS asam oleat dalam pelarut *n*-heksana yang diiradiasi dengan UV selama 2 jam

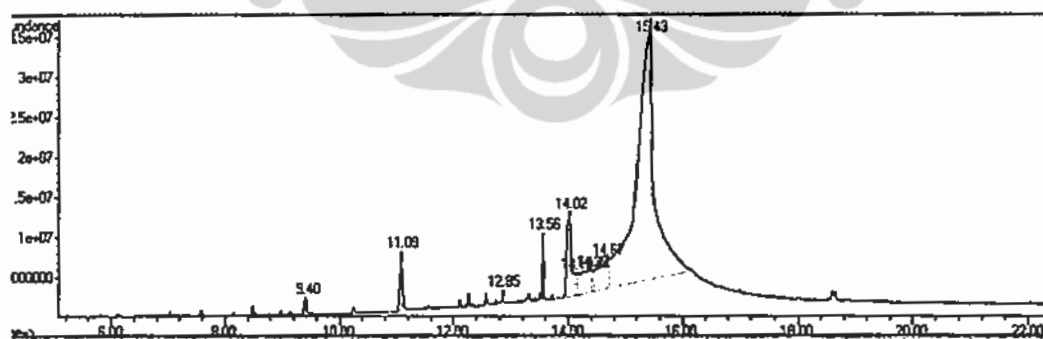
Hasil analisis dengan menggunakan GC-MS fotodegradasi asam oleat menunjukkan banyak puncak yang muncul dan setelah diidentifikasi dari masing-masing puncak, maka hasil degradasinya disajikan pada Tabel 4.14 di bawah ini. Puncak pada Rt 11,08, Rt 12,26, Rt 14,00 dan puncak lainnya tidak teridentifikasi.

Tabel 4.14. Identifikasi produk fotodegradasi asam oleat disinari UV 2 jam

Puncak	Rt	BM	Area (%)	Senyawa
1	15,37	282	79,956	Asam oleat
2	13,55	266	0,973	9-oktadekenal
3	10,23	172	0,236	Asam 9-oksononanoat
4	7,58	144	0,212	Asam oktanoat
5	7,03	142	0,061	Nonanal
6			18,56	Tidak teridentifikasi

Produk intermediet hasil fotodegradasi asam oleat yang disinari UV selama 2 jam sama dengan hasil fotodegradasi asam oleat yang disinari UV selama 1 jam, dengan perbedaan hanya pada jumlah asam oleat yang terdegradasi dan perubahan jumlah produk intermediet hasil degradasi asam oleat.

Kromatogram GC-MS untuk asam oleat dalam pelarut *n*-heksana yang diiradiasi dengan waktu 3 jam dapat dilihat pada Gambar 4.46 berikut ini.



Gambar 4.46 Kromatogram GC-MS asam oleat dalam pelarut *n*-heksana yang diiradiasi dengan sinar UV selama 3 jam

Hasil analisis dengan menggunakan GC-MS fotodegradasi asam oleat menunjukkan banyak puncak yang muncul dan setelah diidentifikasi

dari masing-masing puncak, maka hasil degradasinya disajikan pada Tabel 4.15 di bawah ini. Puncak pada Rt 11,09, Rt 12,85, Rt 14,02 dan puncak lainnya tidak teridentifikasi.

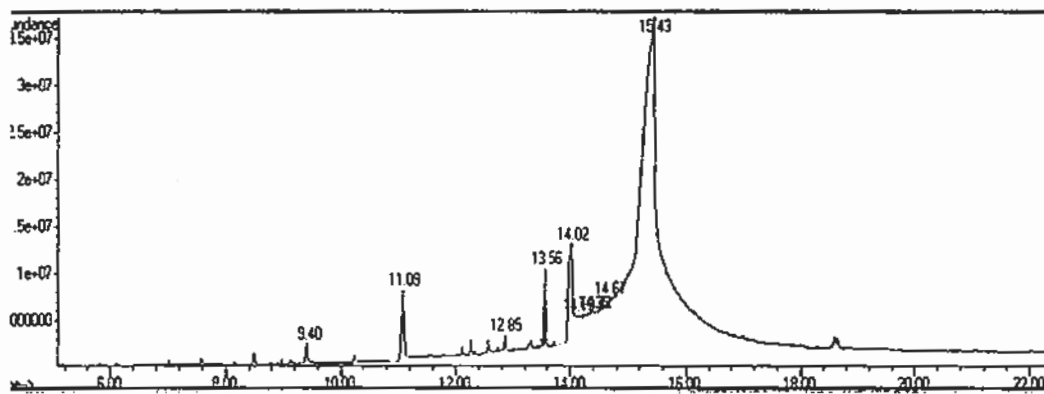
Tabel 4.15. Identifikasi produk fotodegradasi asam oleat disinari UV 3 jam

Puncak	Rt	BM	Area (%)	Senyawa
1	15,43	282	78,565	Asam oleat
2	13,55	266	0,894	9-oktadekenal
3	10,23	172	0,139	Asam 9-oksononanoat
4	7,58	144	0,153	Asam oktanoat
5	7,03	142	0,050	Nonanal
6			20,199	Tidak teridentifikasi

Produk intermediet hasil fotodegradasi asam oleat yang disinari UV selama 3 jam sama dengan hasil fotodegradasi asam oleat yang disinari UV selama 1 dan 2 jam.

Pada iradiasi UV selama 3 jam, asam oleat yang terdegradasi menjadi produk intermediet semakin banyak. Asam 9-oksononanoat menjadi berkurang yang disebabkan berubahnya sebagian asam tersebut menjadi asam oktanoat. Sementara itu asam oktanoat juga berkurang karena terdegradasinya asam tersebut menjadi produk lain tetapi meskipun produk itu belum teridentifikasi oleh alat.

Kromatogram GC-MS untuk asam oleat dalam pelarut *n*-heksana yang diiradiasi dengan waktu 4 jam dapat dilihat pada Gambar 4.47 berikut ini.



Gambar 4.47 Kromatogram GC-MS asam oleat dalam pelarut *n*-heksana yang diiradiasi dengan sinar UV selama 4 jam

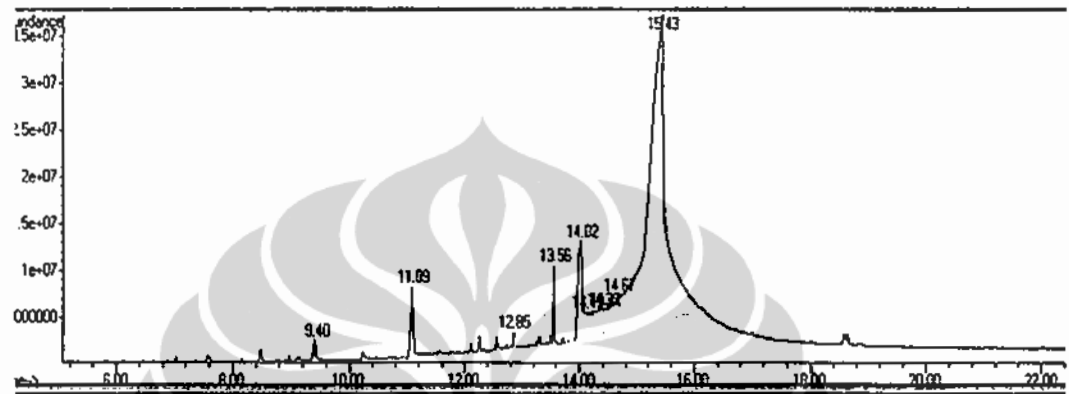
Hasil analisis dengan menggunakan GC-MS fotodegradasi asam oleat menunjukkan banyak puncak yang muncul dan setelah diidentifikasi dari masing-masing puncak, maka hasil degradasinya disajikan pada Tabel 4.16 di bawah ini. Puncak pada Rt 11,09, Rt 12,85, Rt 14,02 dan puncak lainnya tidak teridentifikasi.

Tabel 4.16. Identifikasi produk fotodegradasi asam oleat disinari UV 4 jam

Puncak	Rt	BM	Area (%)	Senyawa
1	15,43	282	77,872	Asam oleat
2	13,56	266	1,118	9-oktadekenal
3	10,23	172	0,045	Asam 9-oksononanoat
4	7,58	144	0,157	Asam oktanoat
5	7,03	142	0,064	Nonanal
6			20,79	Tidak teridentifikasi

Produk intermediet hasil fotodegradasi asam oleat yang disinari UV selama 4 jam sama dengan hasil fotodegradasi asam oleat yang disinari UV selama 1, 2 dan 3 jam dengan perbedaan pada jumlah asam oleat yang terdegradasi dan perubahan jumlah produk intermediet yang terbentuk.

Kromatogram GC-MS untuk asam oleat dalam pelarut *n*-heksana yang diiradiasi dengan waktu 5 jam dapat dilihat pada Gambar 4.48 berikut ini.



Gambar 4.48 Kromatogram GC-MS asam oleat dalam pelarut *n*-heksana yang diiradiasi dengan sinar UV selama 5 jam

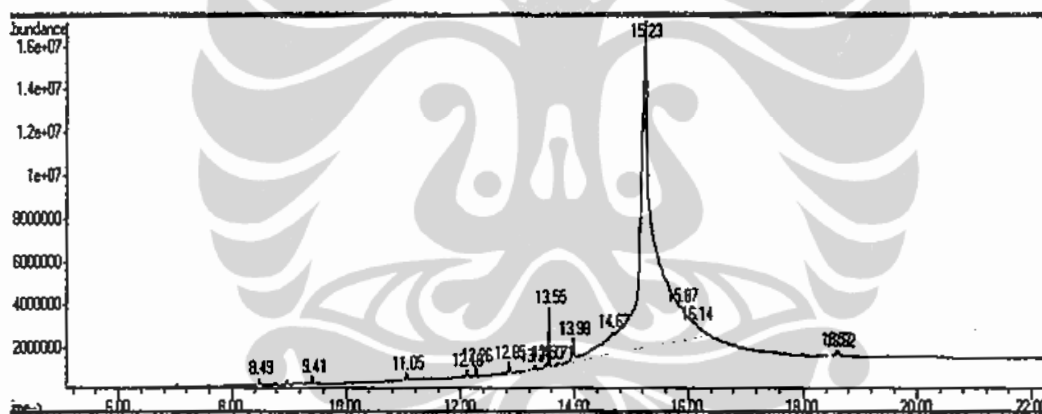
Hasil analisis dengan menggunakan GC-MS fotodegradasi asam oleat menunjukkan banyak puncak yang muncul dan setelah diidentifikasi dari masing-masing puncak, maka hasil degradasinya disajikan pada Tabel 4.17 di bawah ini. Puncak pada Rt 11,09, Rt 12,85, Rt 14,02 dan puncak lainnya tidak teridentifikasi.

Tabel 4.17. Identifikasi produk fotodegradasi asam oleat disinari UV 5 jam

Puncak	Rt	BM	Area (%)	Senyawa
1	15,27	282	76,303	Asam oleat
2	13,56	266	1,118	9-oktadekenal
3	7,58	144	0,152	Asam oktanoat
4	7,04	142	0,070	Nonanal
5			22,357	Tidak teridentifikasi

Produk intermediet hasil fotodegradasi asam oleat di atas film katalis  $\text{TiO}_2$  yang disinari UV selama 5 jam, ternyata asam 9-oksononanoat tidak terdeteksi. Ada kemungkinan asam tersebut telah berubah menjadi asam oktanoat, namun tidak jelas teramati apakah semua asam 9-oksononanoat habis terdegradasi menjadi asam oktanoat atau hanya tidak teridentifikasi oleh alat.

Kromatogram GC-MS untuk asam oleat dalam pelarut *n*-heksana yang diiradiasi dengan waktu 6 jam dapat dilihat pada Gambar 4.49 berikut ini.



Gambar 4.49 Kromatogram GC-MS asam oleat dalam pelarut *n*-heksana yang diiradiasi dengan sinar UV selama 6 jam

Hasil analisis dengan menggunakan GC-MS fotodegradasi asam oleat menunjukkan banyak puncak yang muncul dan setelah diidentifikasi dari masing-masing puncak, maka hasil degradasinya disajikan pada Tabel 4.18 di bawah ini. Puncak pada Rt 8,49, Rt 9,41, Rt 11,05 dan puncak lainnya tidak teridentifikasi.

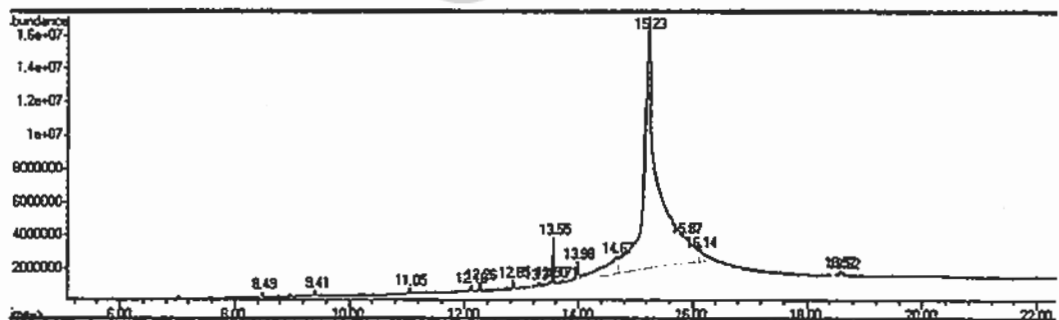


Tabel 4.18. Identifikasi produk fotodegradasi asam oleat disinari UV 6 jam

Puncak	Rt	BM	Area (%)	Senyawa
1	15,23	282	76,288	Asam oleat
2	13,55	266	1,184	9-oktadekenal
3	7,03	142	0,059	Nonanal
4			22,460	Tidak teridentifikasi

Produk intermediet hasil fotodegradasi asam oleat yang disinari UV selama 6 jam ternyata tidak teridentifikasi adanya asam oktanoat dan asam 9-oksononanoat, sementara itu jumlah nonanal juga semakin turun. Ada kemungkinan asam oktanoat belum banyak terbentuk sementara jumlah yang terbentuk pada penyinaran UV sebelumnya telah terdegradasi menjadi produk lain namun produk itu belum teridentifikasi. Hal ini juga dibuktikan karena pada penyinaran UV selama 5 jam, asam oksononanoat tidak teridentifikasi.

Kromatogram GC-MS untuk asam oleat dalam pelarut *n*-heksana yang diiradiasi dengan waktu 8 jam dapat dilihat pada Gambar 4.50 berikut ini.



Gambar 4.50 Kromatogram GC-MS asam oleat dalam pelarut *n*-heksana yang diiradiasi dengan sinar UV selama 8 jam

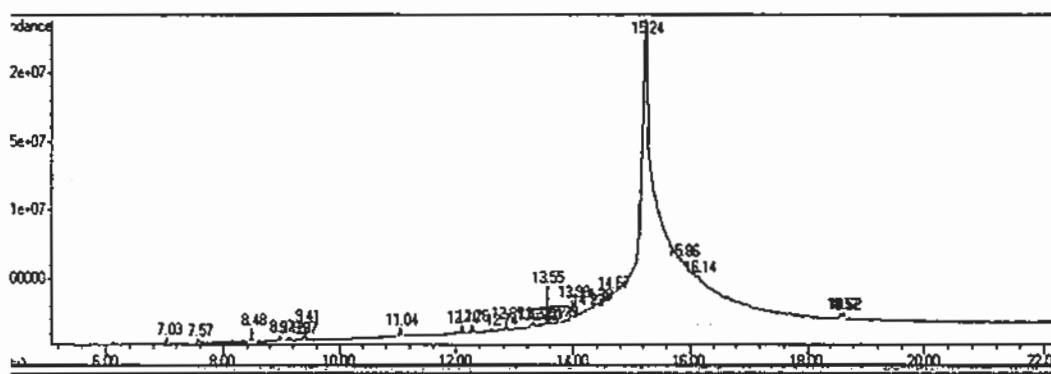
Hasil analisis dengan menggunakan GC-MS fotodegradasi asam oleat menunjukkan banyak puncak yang muncul dan setelah diidentifikasi dari masing-masing puncak, maka hasil degradasinya disajikan pada Tabel 4.19 di bawah ini. Puncak pada Rt 8,49, Rt 9,41, Rt 11,05 dan puncak lainnya tidak teridentifikasi.

Tabel 4.19. Identifikasi produk fotodegradasi asam oleat disinari UV 8 jam

Puncak	Rt	BM	Area (%)	Senyawa
1	15,33	282	75,851	Asam oleat
2	13,55	266	0,857	9-oktadekenal
3	7,56	144	0,104	Asam oktanoat
4	7,03	142	0,050	Nonanal
5	6,15	128	0,028	Oktanal
6			23,044	Tidak teridentifikasi

Produk intermediet hasil fotodegradasi asam oleat yang disinari UV selama 8 jam ditemukan munculnya puncak baru pada Rt 6,15 yang diperkirakan senyawa oktanal dan teridentifikasi lagi adanya asam oktanoat. Oktanal kemungkinan merupakan hasil degradasi dari nonanal, dimana gugus fungsi alkanal berubah dulu menjadi gugus fungsi asam karboksilat lalu terjadi dekarboksilasi Kolbe menjadi oktanal.

Kromatogram GC-MS untuk asam oleat dalam pelarut *n*-heksana yang diradiasi dengan waktu 10 jam dapat dilihat pada Gambar 4.51 berikut ini.



Gambar 4.51 Kromatogram GC-MS asam oleat dalam pelarut *n*-heksana yang diiradiasi dengan sinar UV selama 10 jam

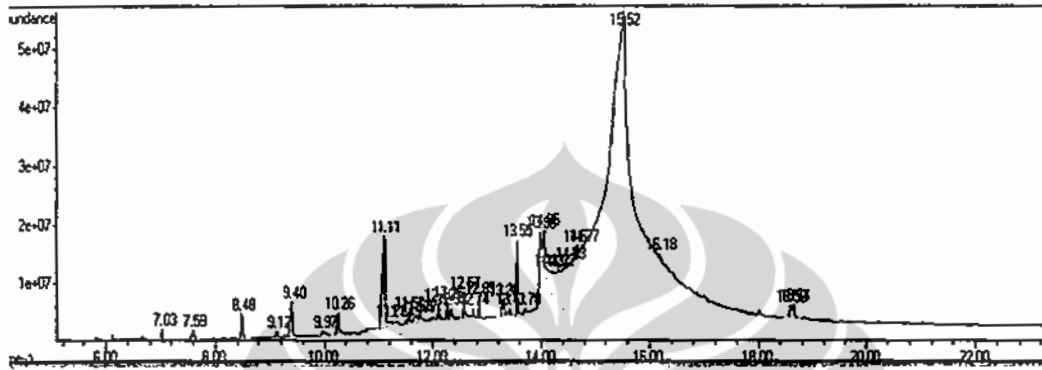
Hasil analisis dengan menggunakan GC-MS fotodegradasi asam oleat menunjukkan banyak puncak yang muncul dan setelah diidentifikasi dari masing-masing puncak, maka hasil degradasinya disajikan pada Tabel 4.20 di bawah ini. Puncak pada Rt 8,48, Rt 9,41, Rt 11,04 dan puncak lainnya tidak teridentifikasi.

Tabel 4.20. Identifikasi produk hasil fotodegradasi asam oleat disinari UV 10 jam

Puncak	Rt	BM	Area (%)	Senyawa
1	15,24	282	75,822	Asam oleat
2	13,55	266	1,183	9-oktadekenal
3	7,52	144	0,008	Asam oktanoat
4	7,03	142	0,070	Nonanal
5	6,15	128	0,032	Oktanal
6			22,837	Tidak teridentifikasi

Produk intermediet hasil fotodegradasi asam oleat yang disinari UV selama 10 jam sama dengan hasil fotodegradasi asam oleat yang disinari UV selama 8 jam dengan perbedaan hanya pada jumlah asam oleat yang terdegradasi dan perubahan jumlah produk intermediet yang terbentuk.

Kromatogram GC-MS untuk asam oleat dalam pelarut *n*-heksana yang diiradiasi dengan waktu 12 jam dapat dilihat pada Gambar 4.52 berikut ini.



Gambar 4.52. Spektra massa senyawa asam oleat yang diiradiasi UV 12 jam

Hasil analisis dengan menggunakan GC-MS fotodegradasi asam oleat menunjukkan puncak-puncak yang setelah diidentifikasi dari masing-masing puncak, maka hasil degradasinya disajikan pada Tabel 4.21 di bawah ini.

Tabel 4.21. Identifikasi produk fotodegradasi asam oleat diiradiasi UV 12 jam

Puncak	Rt	BM	Area (%)	Senyawa
1	15,31	282	74,689	Asam oleat
2	13,55	266	1,042	9-oktadekenal
3	7,59	144	0,154	Asam oktanoat
4	7,03	142	0,125	Nonanal
5	6,67	130	0,043	Asam heptanoat
6	6,13	128	0,063	Oktanal
7	5,82	116	0,044	Asam heksanoat
8			23,842	Tidak teridentifikasi

Produk intermediet hasil fotodegradasi asam oleat yang disinari UV selama 12 jam hampir sama dengan hasil fotodegradasi asam oleat yang

disinari UV selama 10 jam kecuali munculnya puncak-puncak baru pada Rt 6,67 yang diperkirakan asam heptanoat dan Rt 5,82 yang diperkirakan asam heksanoat.

Asam heptanoat berasal dari degradasi asam oktanoat dan asam heksanoat berasal dari degradasi asam heptanoat. Hal ini ditandai dengan turunnya jumlah asam oktanoat dari penyinaran UV selama 10 jam.

Sampai penyinaran UV selama 12 jam, jumlah asam oleat yang belum terdegradasi masih sekitar 74 % yang menunjukkan bahwa dibutuhkan waktu yang lama supaya asam oleat termineralisasi sempurna menjadi  $\text{CO}_2$  dan  $\text{H}_2\text{O}$ .

Produk intermediet fotodegradasi asam oleat mulai dari iradiasi 15 menit, 30 menit, 1 jam sampai 12 jam disajikan pada Tabel 4.22

Dari Tabel 4.22 terlihat bahwa produk intermediet fotodegradasi asam oleat adalah 9-oktadekenal, asam 9-oksononanoat, asam oktanoat, nonanal, oktanal, asam heptanoat dan asam heksanoat. Produk yang pertama muncul, yaitu pada penyinaran UV selama 30 menit adalah 9-oktadekenal. Produk intermediet lain mulai muncul pada penyinaran UV selama 1 jam.

Tabel 4.22. Identifikasi produk hasil fotodegradasi asam oleat

Waktu Iradiasi UV	Senyawa	Area (%)	Waktu Iradiasi UV	Senyawa	Area (%)
15 menit	Asam oleat	100			
30 menit	Asam oleat	90,31	5 jam	Asam oleat	76,303
	9-oktadekenal	0,05		9-oktadekenal	1,118
				Asam oktanoat	0,152
				Nonanal	0,070
Persen area dari puncak lain		9,64	Persen area dari puncak lain		22,357
1 jam	Asam oleat	80,797	6 jam	Asam oleat	76,288
	9-oktadekenal	0,279		9-oktadekenal	1,184
	Asam 9-oksononanoat	0,193		Nonanal	0,059
	Asam oktanoat	0,169			
	Nonanal	0,042			
Persen area dari puncak lain		18,52	Persen area dari puncak lain		22,469
2 jam	Asam oleat	79,956	8 jam	Asam oleat	75,851
	9-oktadekenal	0,973		9-oktadekenal	0,857
	Asam 9-oksononanoat	0,236		Asam oktanoat	0,104
	Asam oktanoat	0,212		Nonanal	0,056
	Nonanal	0,061		Oktanal	0,028
Persen area dari puncak lain		18,56	Persen area dari puncak lain		23,104
3 jam	Asam oleat	78,565	10 jam	Asam oleat	75,822
	9-oktadekenal	0,894		9-oktadekenal	1,183
	Asam 9-oksononanoat	0,139		Asam oktanoat	0,088
	Asam oktanoat	0,153		Nonanal	0,070
	Nonanal	0,050		Oktanal	0,032
Persen area dari puncak lain		20,199	Persen area dari puncak lain		22,837
4 jam	Asam oleat	77,872	12 jam	Asam oleat	74,689
	9-oktadekenal	1,118		9-oktadekenal	1,042
	Asam 9-oksononanoat	0,045		Asam oktanoat	0,154
	Asam oktanoat	0,157		Nonanal	0,125
	Nonanal	0,064		Asam heptanoat	0,043
			Oktanal	0,063	
			Asam heksanoat	0,044	
Persen area dari puncak lain		20,79	Persen area dari puncak lain		23,842

Dibandingkan dengan produk intermediet lain, 9-oktadekenal jauh lebih banyak terbentuk. Perbandingan antara persen area 9-oktadekenal dengan semua produk intermediet lain pada setiap lama iradiasi UV disajikan pada Tabel 4.23.

Tabel 4.23. Perbandingan persen area antara 9-oktadekenal dengan produk intermediet lain

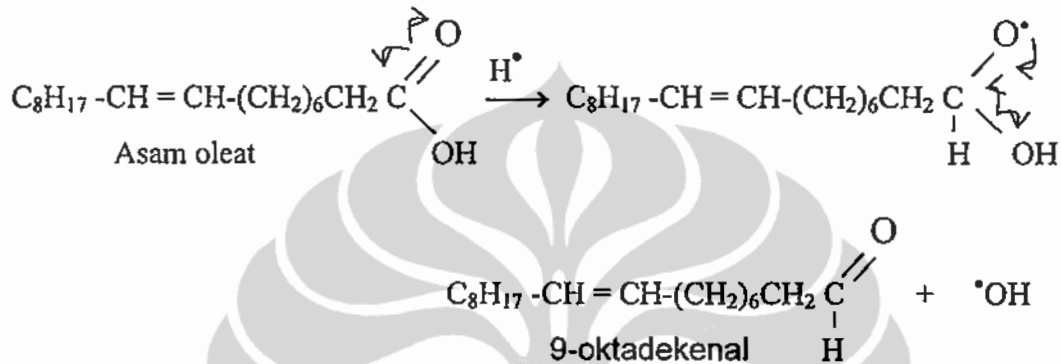
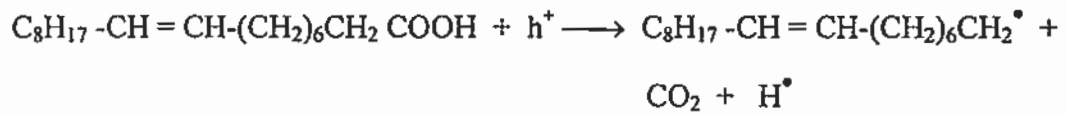
Waktu	Senyawa	Perbandingan
30 menit	9-oktadekenal : pruduk lain	0,05 : 0
1 jam	9-oktadekenal : pruduk lain	1,45 : 1
2 jam	9-oktadekenal : pruduk lain	1,91 : 1
3 jam	9-oktadekenal : pruduk lain	2,61 : 1
4 jam	9-oktadekenal : pruduk lain	4,20 : 1
5 jam	9-oktadekenal : pruduk lain	5,04 : 1
6 jam	9-oktadekenal : pruduk lain	2,07 : 1
8 jam	9-oktadekenal : pruduk lain	4,56 : 1
10 jam	9-oktadekenal : pruduk lain	6,23 : 1
12 jam	9-oktadekenal : pruduk lain	2,43 : 1

Dari Tabel 4.23 terlihat bahwa produk intermediet utama hasil fotodegradasi asam oleat adalah 9-oktadekenal, sementara produk-produk yang lain hanya terbentuk sangat kecil. Hal ini bisa dimaklumi karena produk-produk lain tersebut begitu terbentuk langsung terdegradasi lagi menjadi produk intermediet turunannya. Di lain pihak, 9-oktadekenal tidak mengalami degradasi lanjutan dan untuk bisa terdegradasi lebih lanjut, maka 9-oktadekenal berubah dulu menjadi asam oleat.

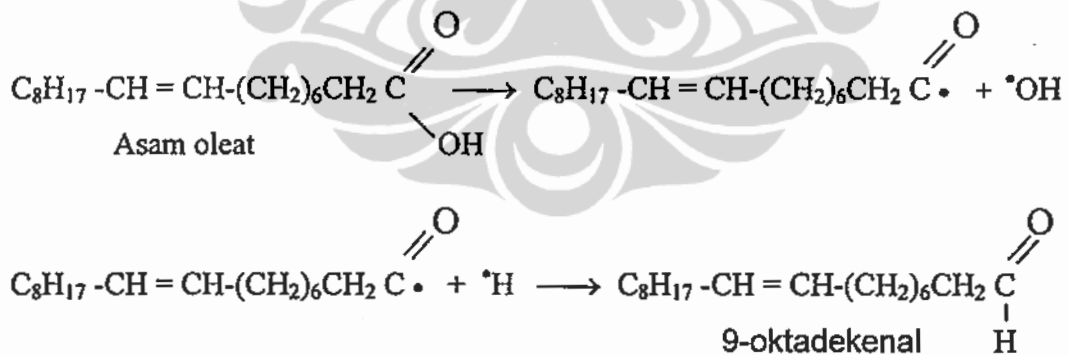
#### 4.4.3. Evaluasi Mekanisme Reaksi Fotodegradasi Asam Oleat

Berdasarkan produk intermediet yang diidentifikasi dengan GC-MS, yaitu 9-oktadekenal, asam 9-oksononanoat, asam oktanoat, asam heptanoat, asam heksanoat, nonanal dan oktanal, maka fotodegradasi asam oleat diusulkan mengikuti dekarboksilasi Kolbe dan menghasilkan radikal alkil peroksida [6, 14, 17].

1. Mekanisme perubahan asam oleat (9-oktadekenoat) menjadi 9-oktadekenal



Atau bisa juga melalui lepasnya radikal hidroksil lebih dulu dari asam oleat, lalu radikal H menyerang atom C radikal pada rantai asam oleat tersebut.

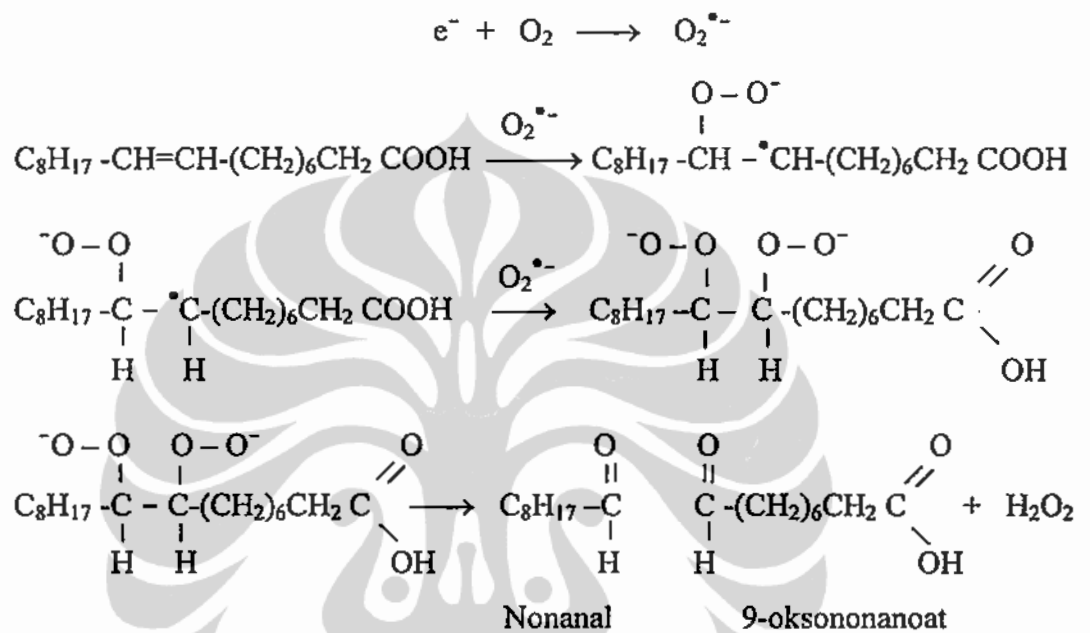


2. Mekanisme perubahan asam oleat (9-oktadekenoat) menjadi nonanal dan asam 9-oksonanoat

Mekanisme fotodegradasi asam oleat berikutnya adalah putusnya ikatan rangkap antara atom C ke-9 dan ke-10 yang memberikan produk intermediet asam 9-oksononanoat dan nonanal [37].

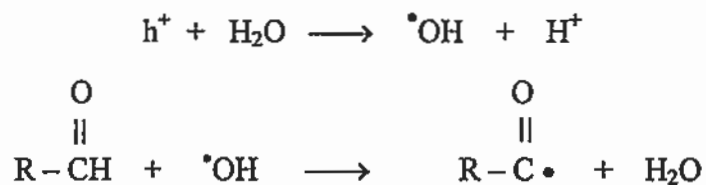


Elektron bereaksi dengan oksigen dan membentuk radikal superoksida lalu radikal ini akan menyerang ikatan rangkap pada rantai asam oleat dan membentuk radikal pada rantai alkil asam oleat.

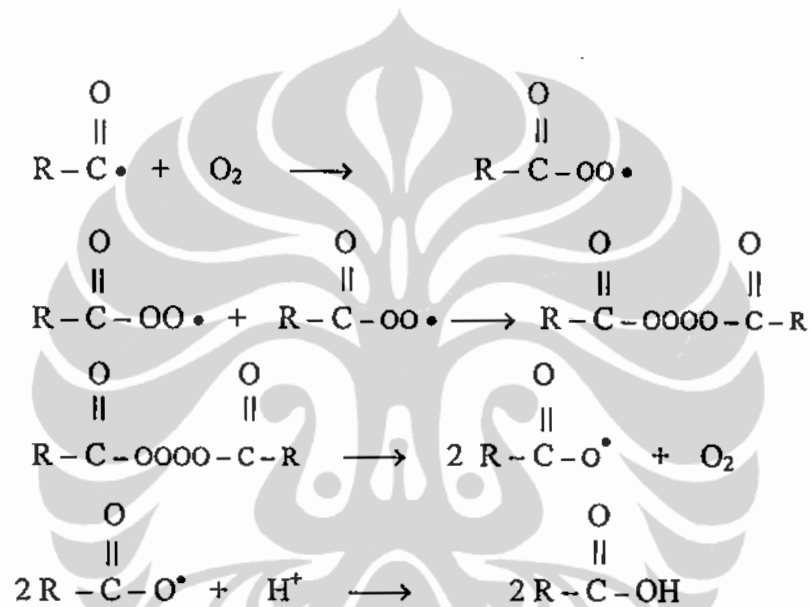


### 3. Mekanisme perubahan gugus fungsi alkanal menjadi gugus fungsi karboksilat pada 9-oksonanoat

Gugus fungsi alkanal pada nonanal dan asam 9-oksononanoat selanjutnya akan bereaksi dengan radikal hidroksil yang berasal dari molekul air di udara dan membentuk radikal pada rantai alkil untuk membentuk gugus fungsi karboksilat.

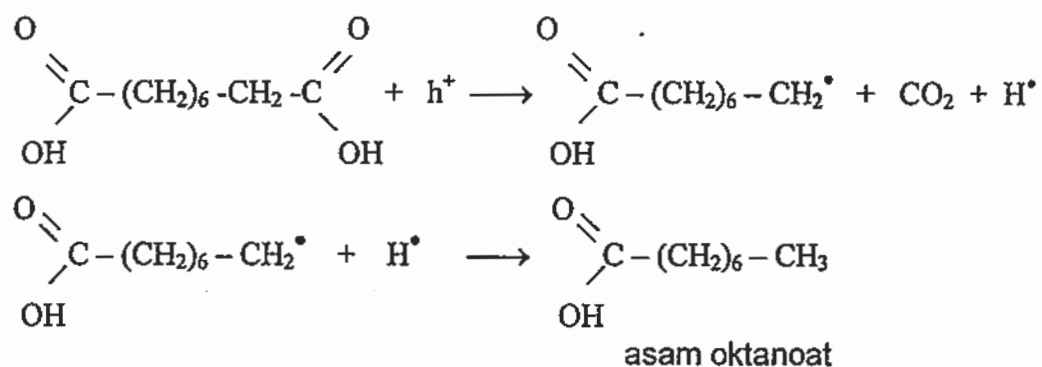


Radikal alkil yang terbentuk akan bereaksi dengan oksigen membentuk alkil peroksida. Alkil peroksida bisa mengambil satu atom H dari molekul asam yang lain untuk membentuk hidroperoksida atau berekombinasi dengan radikal alkil peroksida yang lain atau berekombinasi dengan radikal hidroperoksi yang terbentuk dari elektron pita konduksi, oksigen dan proton.



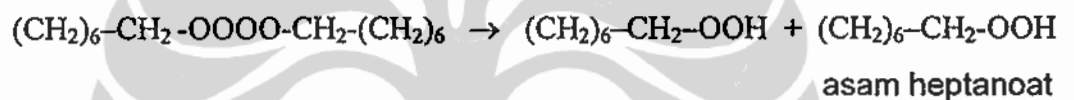
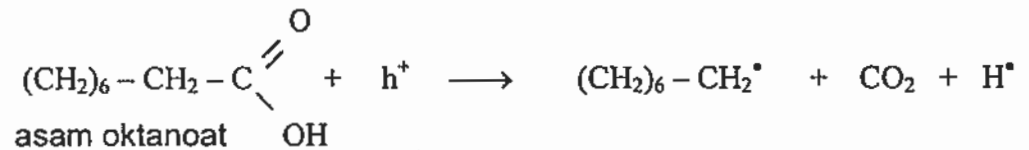
#### 4. Mekanisme perubahan asam 9-oksononanoat menjadi asam oktanoat dengan berkurangnya satu gugus C

Asam 9-oksononanoat sekarang mempunyai dua gugus fungsi karboksilat dan akan mengikuti reaksi berikut untuk membentuk asam oktanoat.

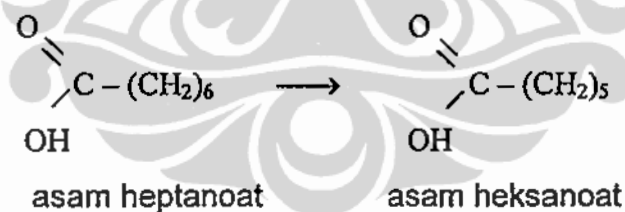


### 5. Mekanisme perubahan asam oktanoat menjadi asam heptanoat

Asam oktanoat akan mengikuti mekanisme yang sama seperti di atas untuk membentuk asam heptanoat.

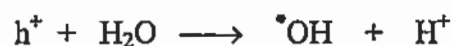


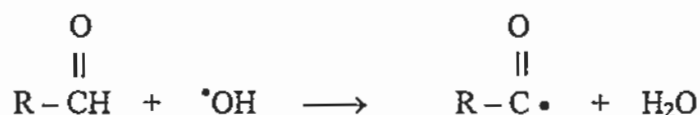
Asam heptanoat dengan mekanisme yang sama membentuk asam heksanoat.



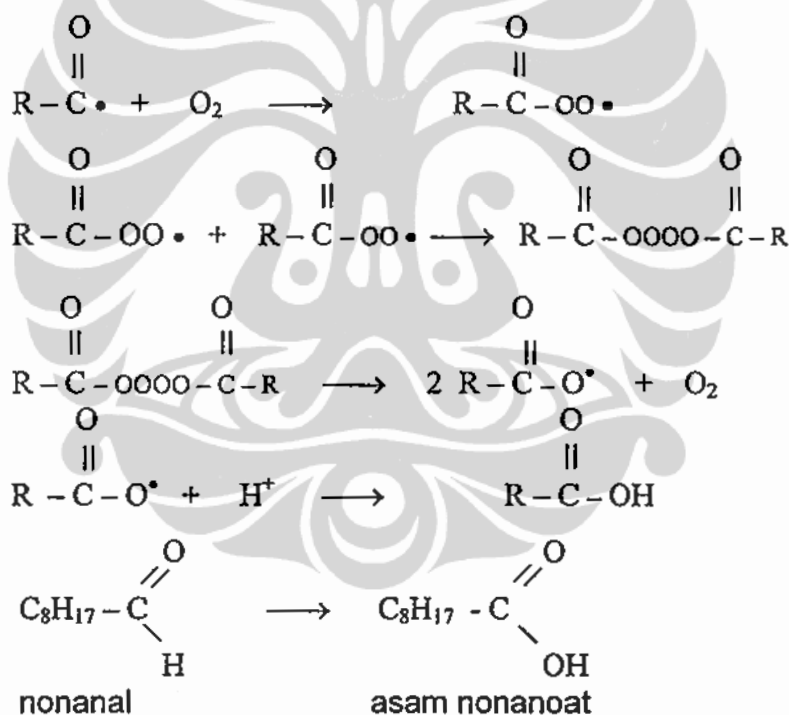
### 6. Mekanisme perubahan nonanal menjadi oktanal

Nonanal menjadi asam nonanoat terlebih dahulu, setelah itu baru berubah menjadi oktanal. Pada mekanisme perubahan nonanal menjadi asam nonanoat diperlukan keberadaan molekul air sebagai sumber pembentuk radikal hidroksil.

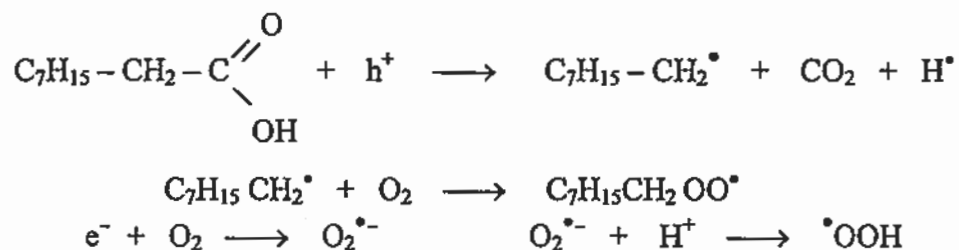




Radikal alkil yang terbentuk akan bereaksi dengan oksigen membentuk alkil peroksida. Alkil peroksida bisa mengambil satu atom H dari molekul asam yang lain untuk membentuk hidroperoksida atau berekombinasi dengan radikal alkil peroksida yang lain atau berekombinasi dengan radikal hidroperoksi yang terbentuk dari elektron pita konduksi, oksigen dan proton.



Mekanisme reaksi asam nonanoat menjadi oktanal adalah sebagai berikut.

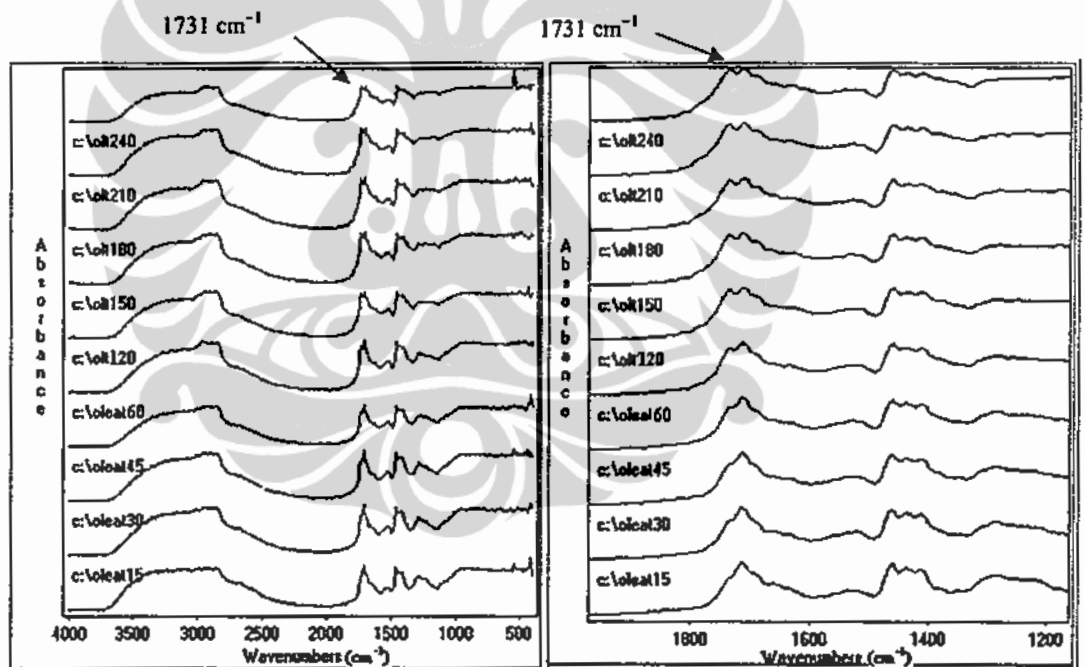




Oktanal

#### 4.4.4. Analisis Fotodegradasi Asam Oleat dengan FTIR

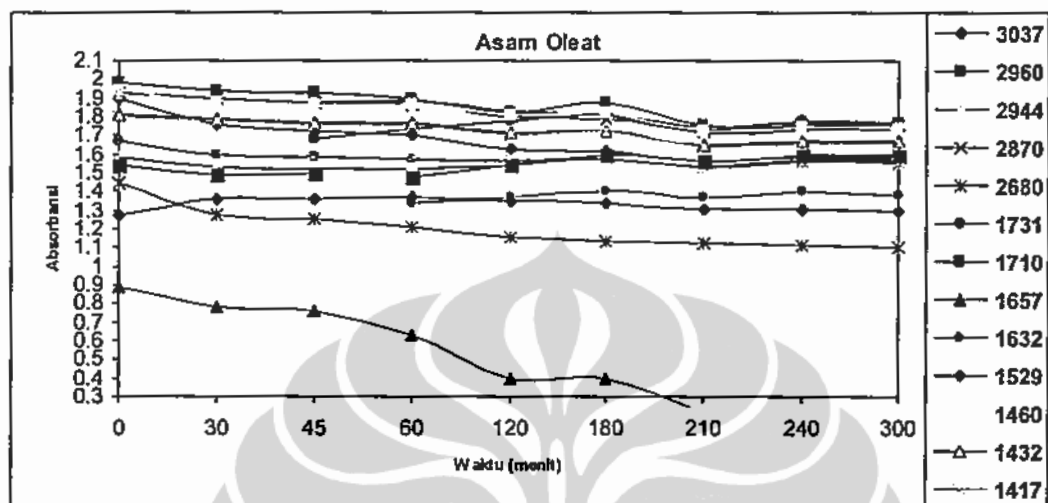
Fotodegradasi asam oleat juga dianalisis secara *in-situ* dengan FTIR. Perubahan spektra dari degradasi asam oleat mulai muncul pada penyinaran 45 menit dan hasilnya terlihat pada Gambar 4.53 di bawah ini.



Gambar 4.53. Spektra FT-IR degradasi asam oleat pada film  $\text{TiO}_2$

Dari Gambar 4.53 terlihat munculnya puncak serapan pada  $1731\text{ cm}^{-1}$ . Pada Gambar 4.54 dan Tabel 4.24 terlihat mulai munculnya puncak absorbansi pada  $1731\text{ cm}^{-1}$  pada menit ke-45 dan puncak ini menunjukkan

gugus C=O dari spesi alkanal. Informasi dari alat GC-MS, alkanal yang muncul adalah 9-oktadekenal, nonanal dan oktanal.

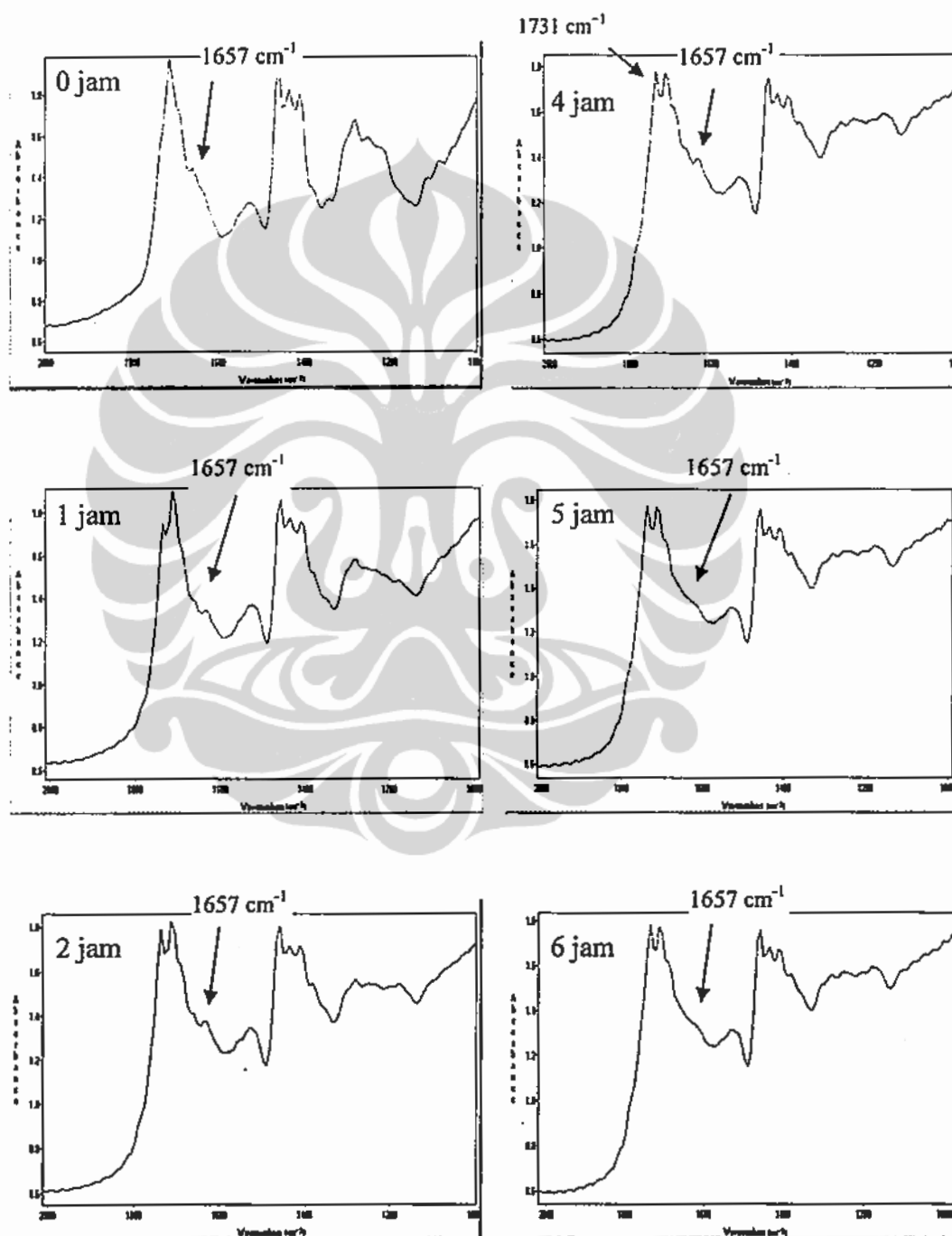


Gambar 4.54. Perubahan absorbansi pada spektra FT-IR degradasi asam oleat

Tabel 4.24. Data perubahan absorbansi spektra FTIR degradasi asam oleat

Puncak (cm <sup>-1</sup> )	Absorbansi									
	0 mnt (0,57)	30 m (0,58)	45 m (0,58)	60 m (0,59)	120 (0,58)	180 (0,58)	210 (0,58)	240 (0,58)	300 (0,58)	
3037	1,90	1,76	1,72	1,70	1,63	1,62	1,56	1,59	1,59	
2944	1,93	1,90	1,88	1,89	1,83	1,81	1,73	1,76	1,76	
2870	1,93	1,90	1,88	1,86	1,80	1,79	1,71	1,74	1,74	
2680	1,45	1,27	1,25	1,21	1,16	1,14	1,72	1,76	1,76	
1731			1,68	1,74	1,78	1,81	1,12	1,11	1,11	
1710	1,98	1,94	1,93	1,90	1,82	1,87	1,75	1,78	1,78	
1657	0,89	0,78	0,78	0,76	0,63	0,40	0,32	0,15		
1632					1,35	1,34	1,37	1,40	1,40	
1529	1,28	1,36	1,36	1,37	1,81	1,82	1,31	1,31	1,31	
1460	1,94	1,88	1,86	1,86	1,71	1,73	1,72	1,75	1,75	
1432	1,81	1,79	1,77	1,77	1,70	1,72	1,65	1,67	1,67	
1417	1,80	1,78	1,76	1,76	1,54	1,57	1,64	1,66	1,66	
1378							1,53	1,56	1,56	
1282	1,67	1,60	1,59	1,58	1,56	1,58	1,53	1,56	1,56	
1252	1,59	1,53	1,52	1,52	1,54	1,58	1,53	1,57	1,57	
1221	1,54	1,49	1,50							
1175				1,48	1,54	1,60	1,56	1,60	1,61	

Dari Gambar 4.54 dan Tabel 4.24 terlihat penurunan absorbansi pada puncak  $1657\text{ cm}^{-1}$ . Puncak ini merupakan puncak untuk ikatan rangkap antara atom C ke-9 dan atom C ke-10 pada rantai asam oleat.



Gambar 4.55. Perubahan pada puncak  $1657\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{R}_1\text{CH}=\text{CHR}_2$ ) dan perubahan pada puncak  $1731\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{C}=\text{O}$  alkanal) dari spektra FT-IR degradasi asam oleat pada film  $\text{TiO}_2$ .

Gambar 4.55 adalah spektra FTIR dari asam oleat yang diperbesar untuk melihat perubahan pada puncak  $1657\text{ cm}^{-1}$ . Penyinaran UV pada jam ke-5 dan jam ke-6 menyebabkan absorbansi pada puncak  $1657\text{ cm}^{-1}$  ini menjadi sangat kecil. Hal ini mengindikasikan adanya pemutusan ikatan rangkap pada rantai asam oleat. Identifikasi produk intermediet fotodegradasi asam oleat dengan putusnya ikatan rangkap tersebut dengan GC-MS adalah asam 9-oksononanoat dan nonanal. Walaupun sangat samar, masih terlihat adanya puncak serapan pada  $1657\text{ cm}^{-1}$ , dimana hal ini menunjukkan masih adanya asam oleat yang belum terdegradasi.

Dari analisis dengan UV-Vis, GC-MS dan in-situ FTIR dan Berdasarkan pelacakan pada spektrum masing-masing produk intermediet serta mekanisme reaksi dari proses fotodegradasi asam oleat dengan bantuan sinar UV yang telah dibahas di atas, maka dapat diusulkan mekanisme fotodegradasi asam oleat pada lapisan tipis fotokatalis titanium dioksida setelah diiradiasi dengan lampu UV, yang disajikan pada Gambar 4.56.

Asam oleat terdegradasi menjadi 9-oktadekenal pada penyinaran UV selama 30 menit, dimana terjadi perubahan gugus fungsi asam karboksilat menjadi gugus fungsi alkanal. Perubahan ini diinisiasi oleh *hole* yang dihasilkan oleh  $\text{TiO}_2$  dengan membentuk radikal pada rantai alkil asam oleat, karbon dioksida dan radikal H. Radikal H lalu menyerang atom C pada gugus fungsi karboksilat pada asam oleat dengan membebaskan radikal hidroksil dan membentuk 9-oktadekenal. Atau

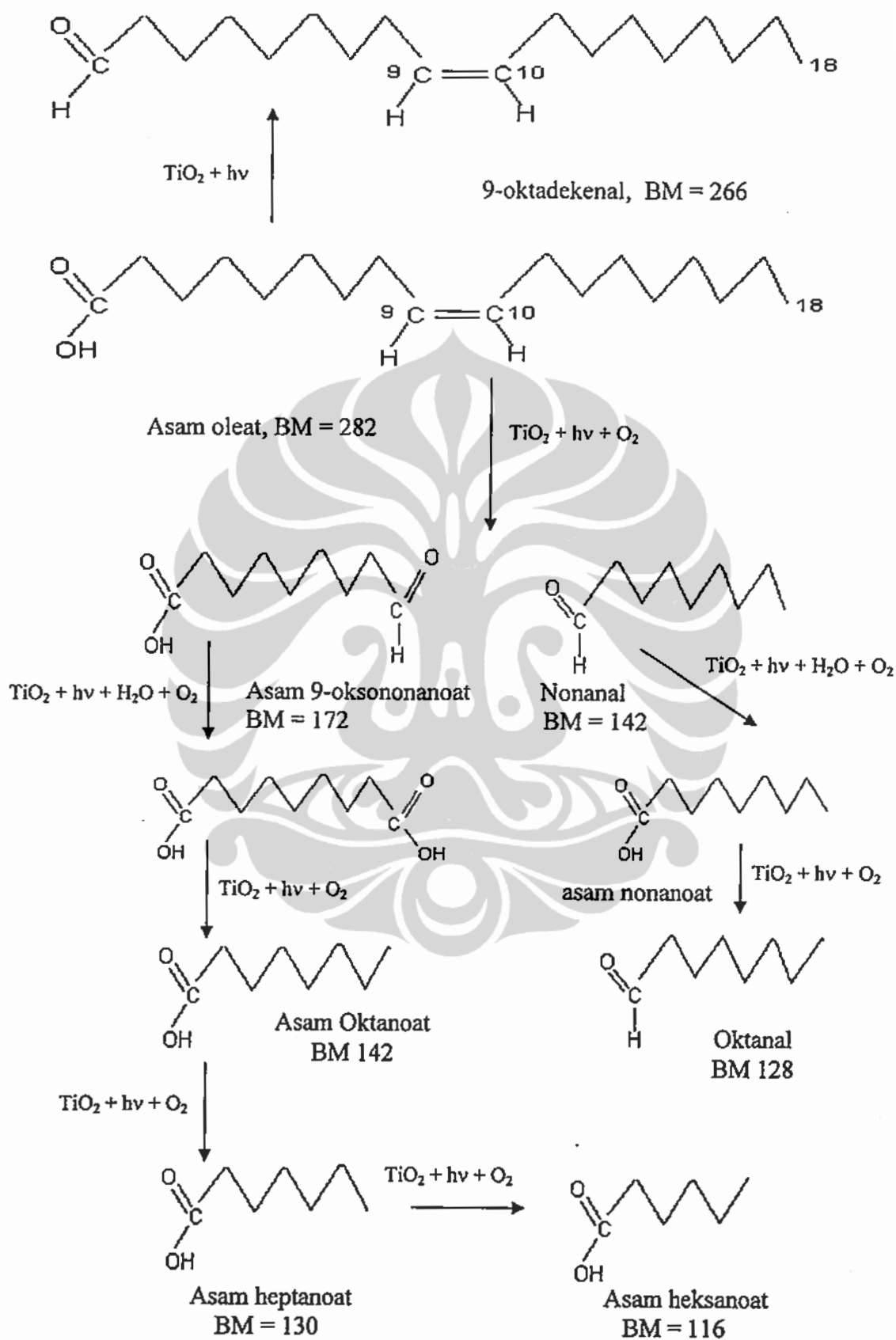


melalui mekanisme lain, yaitu radikal hidroksil lepas dari gugus fungsi karboksilat asam oleat menghasilkan radikal alkil lalu radikal alkil ini bergabung dengan radikal H yang berasal dari molekul asam oleat yang lain, dan membentuk 9-oktadekenal.

Putusnya ikatan rangkap antara atom C ke-9 dan atom C ke-10 pada rantai asam oleat melalui mekanisme berikut. Elektron yang dihasilkan oleh  $\text{TiO}_2$  setelah disinari UV menyerang molekul oksigen dan menghasilkan radikal superoksida. Radikal superoksida menyerang salah satu atom C pada ikatan rangkap asam oleat sementara radikal superoksida yang lain menyerang atom C radikal yang terbentuk oleh radikal superoksida pertama. Senyawa ini tidak stabil sehingga dengan mudah akan terbentuk nonanal dan asam 9-oksononanoat.

Asam 9-oksononanoat mempunyai gugus fungsi karboksilat pada satu ujung rantai dan gugus fungsi alkanal pada ujung yang lain. Gugus fungsi alkanal memerlukan radikal hidroksil dari molekul air untuk berubah menjadi gugus fungsi karboksilat. Gugus fungsi karboksilat ini melalui dekarboksilasi Kolbe membentuk asam oktanoat. Asam oktanoat lalu terdegradasi menjadi asam heptanoat dan asam heptanoat terdegradasi menjadi asam heksanoat.

Gugus fungsi alkanal pada nonanal berubah menjadi gugus fungsi asam karboksilat dengan memerlukan molekul air untuk membentuk radikal hidroksil dan molekul oksigen untuk membentuk radikal alkil peroksida. Radikal alkil peroksida bergabung sesamanya lalu terurai membentuk asam nonanoat. Asam nonanoat melalui dekarboksilasi Kolbe terdegradasi menjadi oktanal.



Gambar 4.56. Mekanisme fotodegradasi asam oleat yang diusulkan

Produk intermediet dari degradasi asam palmitat yang dilapiskan pada film TiO<sub>2</sub> yang diperoleh Romeas, V., [14] yang dianalisis dengan HPLC dengan memakai larutan NaOH menunjukkan keberadaan asam formiat dan asam asetat, sedangkan analisis dengan GC-MS dengan pelarut CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> menunjukkan keberadaan lima asam karboksilat yang mengandung atom C 8 sampai 12 (asam oktanoat, asam nonanoat, asam dekanoat, asam undekanoat dan asam dodekanoat).

Menurut Kiebert, R.J., [37] fotolisis asam lemak tak jenuh menghasilkan pecahnya ikatan rangkap dan menghasilkan aldehid alifatik dan asam  $\omega$ -oksokarboksilat dan memberikan puncak pada m/z 142 serta m/z 172. Untuk fotolisis asam oleat akan memberikan hasil berupa nonanal dan asam 9-oksononanoat. Sementara itu, menurut Hung, H-M [38] reaksi asam oleat dengan ozon atau reaksi ozonolisis akan menghasilkan 1-nonanal, asam oktanoat, asam nonanoat dan asam 9-oksononanoat.

#### **4.6 Analisis Spektra Massa Produk Intermediet Fotodegradasi Asam Oleat dengan GC-MS**

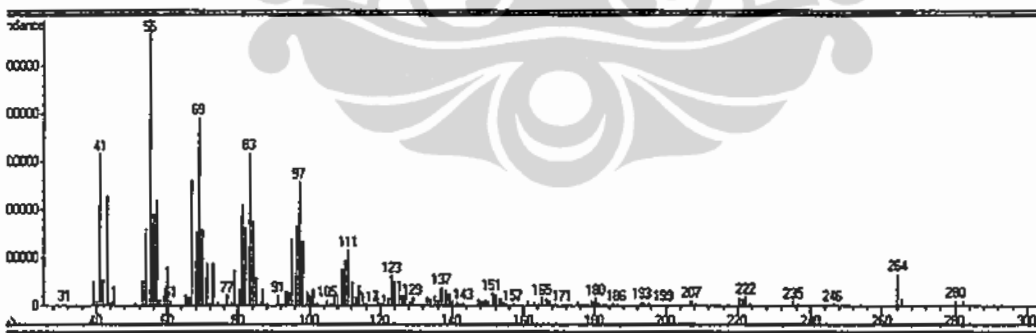
Fotodegradasi asam oleat juga dianalisis dengan GC-MS dan dilakukan pada asam oleat murni dan asam oleat yang diiradiasi UV dengan waktu 0 menit, 15 menit, 30 menit, 1 jam, 2 jam, 3 jam, 4 jam, 5 jam, 6 jam, 8 jam, 10 jam dan 12 jam. Produk intermediet hasil fotodegradasi asam oleat yang diperoleh disajikan pada Tabel 4.25

Tabel 4.25. Identifikasi produk intermediet fotodegradasi asam oleat disinari UV

Puncak	Rt	BM	Senyawa
1	15,37	282	Asam oleat
2	13,55	266	9-oktadekenal
3	10,23	172	Asam 9-oksononanoat
4	7,58	144	Asam oktanoat
5	7,03	142	nonanal
6	6,67	130	Asam heptanoat
7	6,15	128	Oktanal
8	5,82	116	Asam heksanoat

Analisis spektra massa dari masing-masing produk intermediet hasil fotodegradasi asam oleat mulai dari iradiasi UV selama 15 menit, 30 menit, 1 jam sampai 12 jam dibahas di bawah ini.

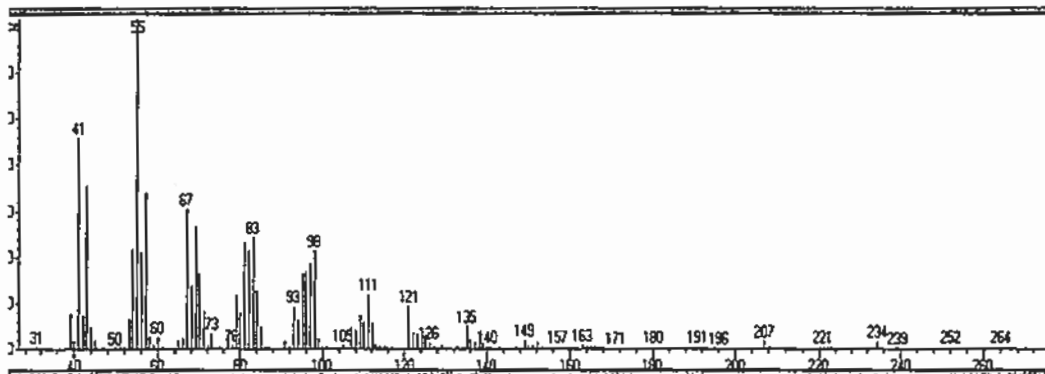
Puncak nomor 1 pada kromatogram fotodegradasi asam oleat dengan waktu retensi 15,37 memberikan spektrum massa seperti asam oleat yang ditunjukkan pada Gambar 4.57.



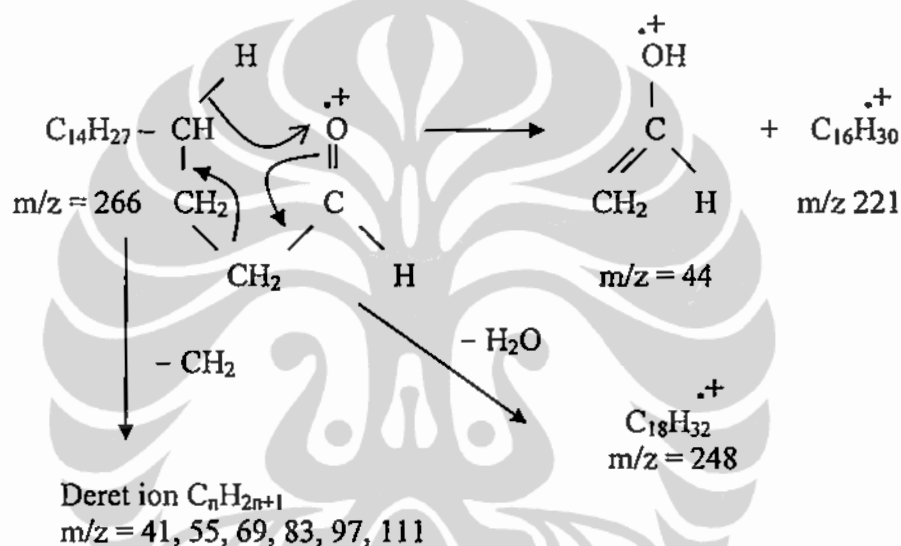
Gambar 4.57 Spektrum massa asam oleat

Dalam Gambar 4.57 tidak terlihat puncak ion molekul dari senyawa ini pada  $m/z$  282 yang berasal dari  $C_{18}H_{34}O_2^+$ . Puncak pada  $m/z$  264 berasal dari  $C_{18}H_{32}O^+$  yang dihasilkan karena lepasnya gugus air dari ion molekul. Selanjutnya dari puncak ini dilepaskan gugus  $C_{11}H_{21}^+$  dan





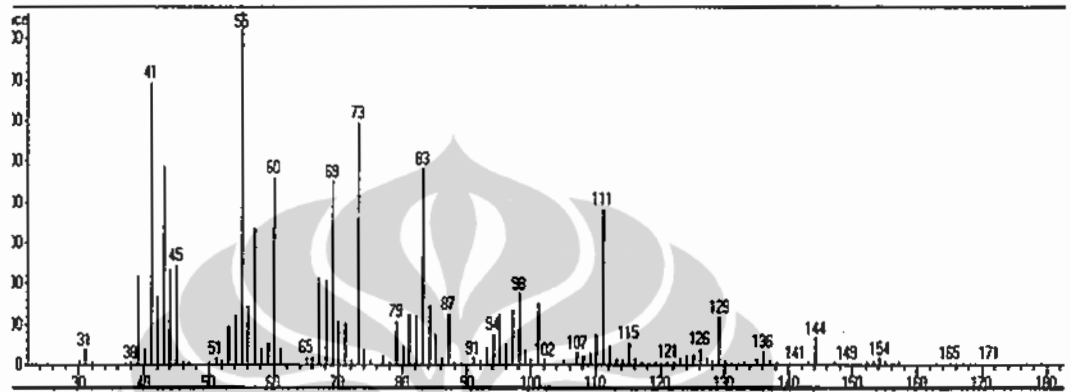
Gambar 4.59. Spektrum massa 9-oktadekenal



Gambar 4.60. Mekanisme fragmentasi 9-oktadekenal yang diusulkan

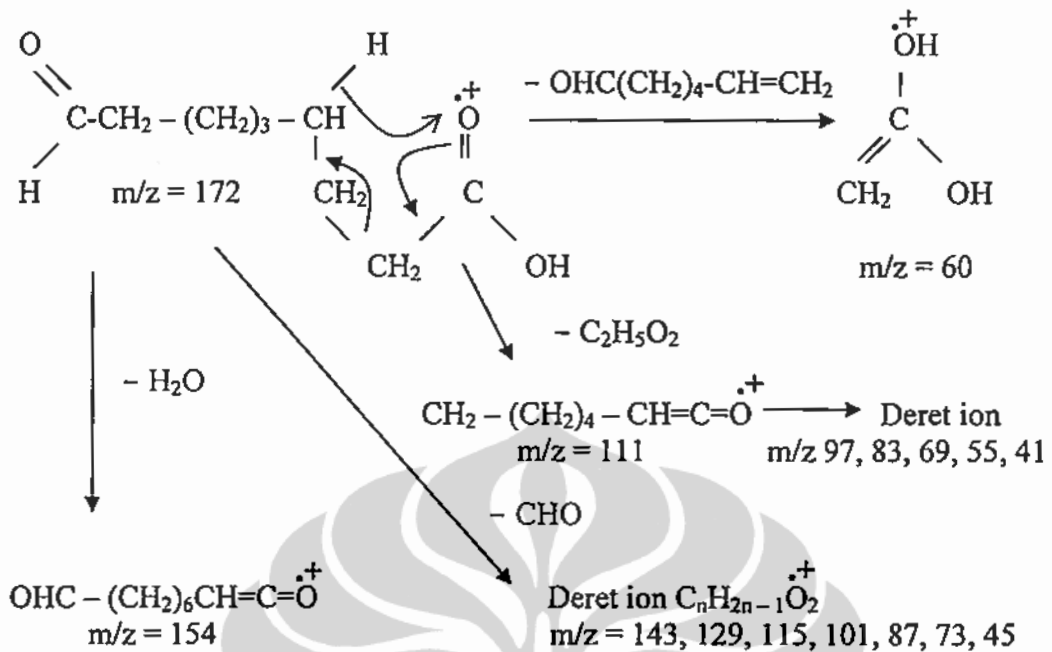
Pada Gambar 4.59 tidak terlihat adanya ion molekul pada m/z 266. Puncak kecil pada m/z 44 yang berasal dari  $C_2H_4O^+$  dan mencirikan senyawa alkanal sebagai akibat penataan ulang McLafferty dan puncak pada m/z 221 dari  $C_{16}H_{29}^+$  muncul sangat kecil. Puncak pada m/z 97, 83, 69, 55 dan 41 dihasilkan dari lepasnya gugus  $CH_2$  secara berturut-turut dari puncak m/z  $C_{18}H_{34}O^+$ . Mekanisme fragmentasi yang diusulkan dari senyawa 9-oktadekenal disajikan pada Gambar 4.60.

Puncak nomor 3 pada kromatogram fotodegradasi asam oleat dengan waktu retensi 10,23 memberikan spektrum massa seperti asam 9-oksononanoat yang ditunjukkan pada Gambar 4.61.



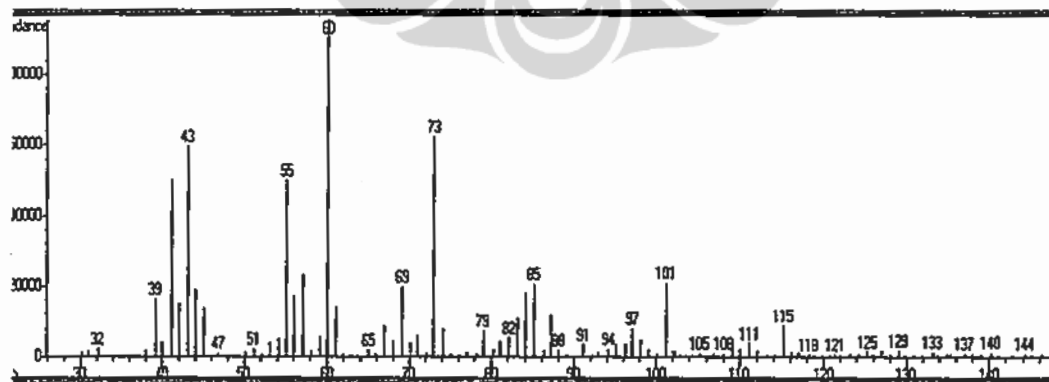
Gambar 4.61. Spektrum massa asam 9-oksononanoat

Pada Gambar 4.61 terlihat ion molekul dengan  $m/z$  171 yang berasal dari senyawa  $C_9H_{15}O_3^+$  dimana ion molekul melepaskan satu atom H. Puncak pada  $m/z$  60 berasal dari  $C_2H_4O_2^+$  yang terbentuk karena penataan ulang McLafferty, yaitu terjadinya perpindahan  $\gamma$ -hidrogen. Puncak pada  $m/z$  154 berasal dari  $C_9H_{14}O_2^+$  yang dihasilkan karena lepasnya air dari ion molekul. Selanjutnya muncul puncak  $m/z$  111 dari  $C_7H_{11}O^+$  yang akan menghasilkan puncak pada  $m/z$  97, 83, 69, 55 dan 41 karena lepasnya gugus  $CH_2$  secara berturut-turut. Puncak pada  $m/z$  172 akan melepaskan  $CHO^+$  dan akan memberikan puncak pada  $m/z$  143, selanjutnya puncak ini melepaskan gugus metilen secara berturut-turut sehingga dihasilkan puncak-puncak pada  $m/z$  129, 115, 101, 87, 73 dan 45. Mekanisme fragmentasi yang diusulkan dari senyawa asam 9-oksononanoat disajikan pada Gambar 4.62.



Gambar 4.62. Mekanisme fragmentasi asam 9-oksononanoat yang diusulkan

Puncak nomor 4 pada kromatogram fotodegradasi asam oleat dengan waktu retensi 7,58 memberikan spektrum massa seperti asam oktanoat yang ditunjukkan pada Gambar 4.63.

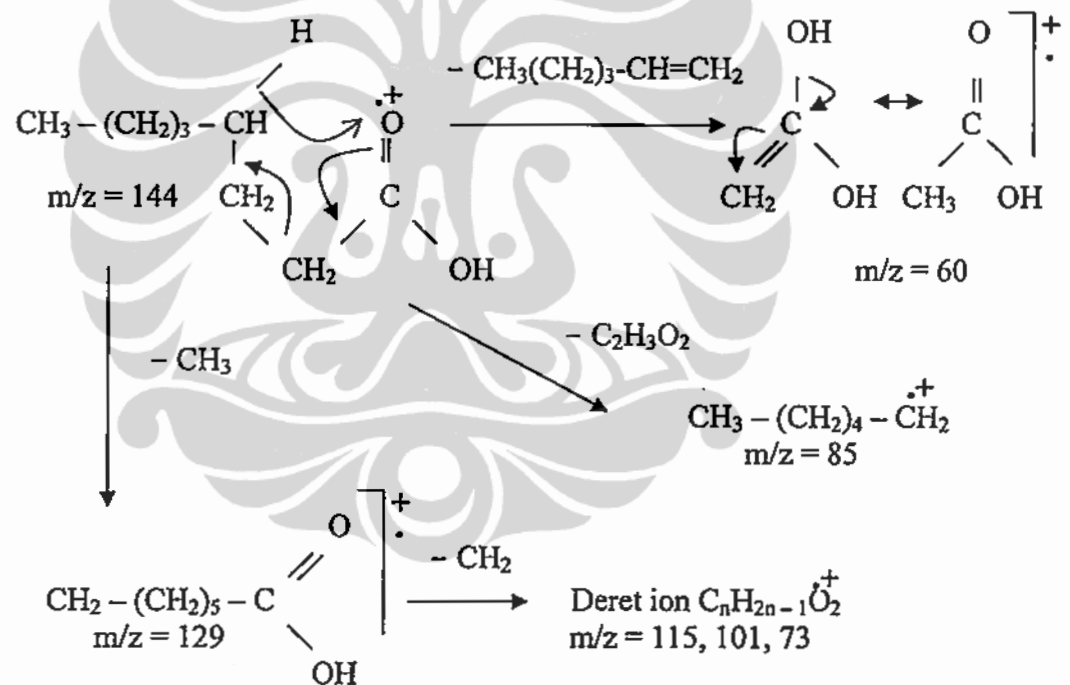


Gambar 4.63. Spektrum massa asam oktanoat

Pada Gambar 4.63, terlihat ion molekul dengan  $m/z$  144 yang berasal dari senyawa  $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_2\cdot$ , Puncak dasar pada  $m/z$  60 berasal dari

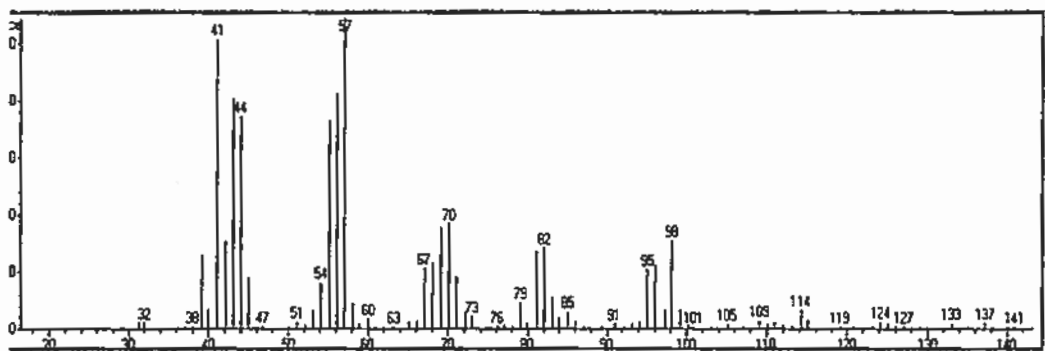


$C_2H_4O_2^+$  yang terbentuk karena penataan ulang McLafferty, yaitu terjadinya perpindahan  $\gamma$ -hidrogen. Puncak pada  $m/z$  129 berasal dari  $C_7H_{13}O_2^+$  yang dihasilkan karena ion molekul melepaskan gugus  $CH_3$ . Selanjutnya puncak ini melepaskan gugus metilen secara berturut-turut sehingga dihasilkan puncak-puncak pada  $m/z$  115, 101 dan 73. Puncak pada  $m/z$  85 berasal dari  $C_6H_{13}^+$  yang dihasilkan karena lepasnya gugus  $C_2H_3O_2^+$  dari ion molekul. Mekanisme fragmentasi yang diusulkan dari senyawa asam oktanoat disajikan pada Gambar 4.64.

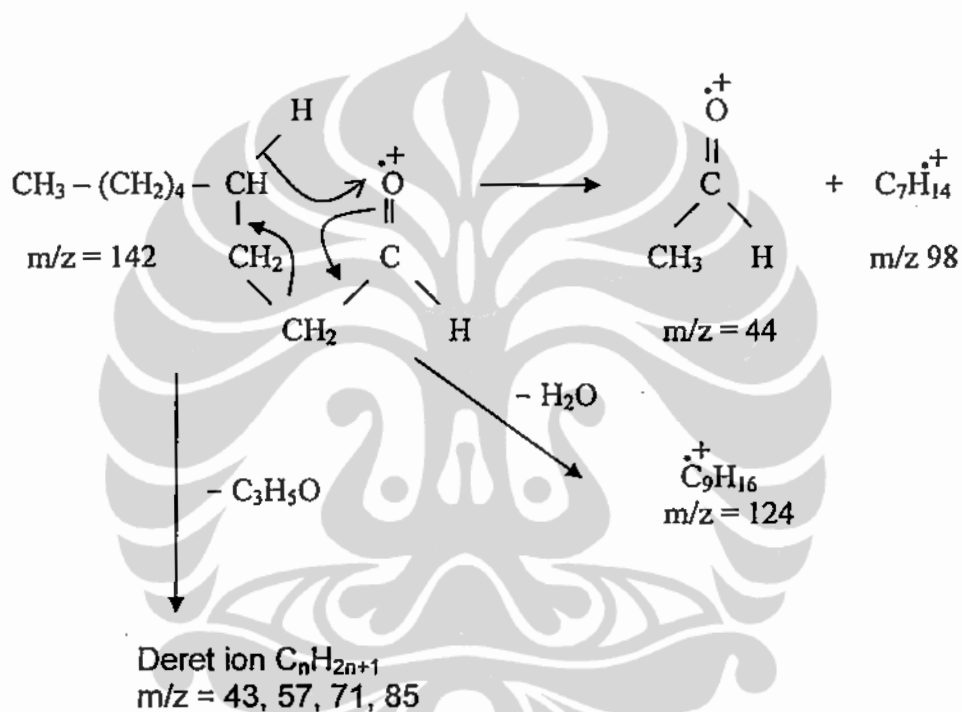


Gambar 4.64. Mekanisme fragmentasi asam oktanoat yang diusulkan

Puncak pada kromatogram fotodegradasi asam oleat dengan waktu retensi 7,03 memberikan spektrum massa seperti nonanal dan disajikan pada Gambar 4.65



Gambar 4.65. Spektrum massa nonanal

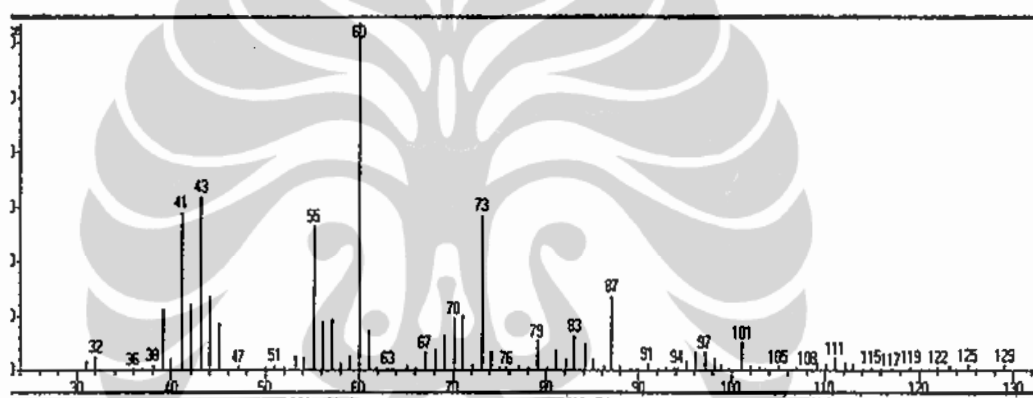


Gambar 4.66. Mekanisme fragmentasi nonanal yang diusulkan

Pada Gambar 4.65 tidak terlihat adanya ion molekul dan muncul puncak pada  $m/z$  141 yang berasal dari senyawa  $M - 1$  ( $\text{C}_9\text{H}_{17}\overset{\cdot+}{\text{O}}$ ) karena lepanya satu atom H. Puncak pada  $m/z$  44 berasal dari  $\text{C}_2\text{H}_4\overset{\cdot+}{\text{O}}$  yang terbentuk karena penataan ulang McLafferty (Fleming, W.) [35]. Puncak pada  $m/z$  124 dihasilkan karena lepasnya molekul air dan puncak pada  $m/z$  114 berasal dari  $\text{C}_7\text{H}_{14}\overset{\cdot+}{\text{O}}$  yang terbentuk karena lepasnya metilena serta puncak pada  $m/z$  98 berasal dari lepasnya gugus  $\text{C}_2\text{H}_4\overset{\cdot+}{\text{O}}$  dari ion

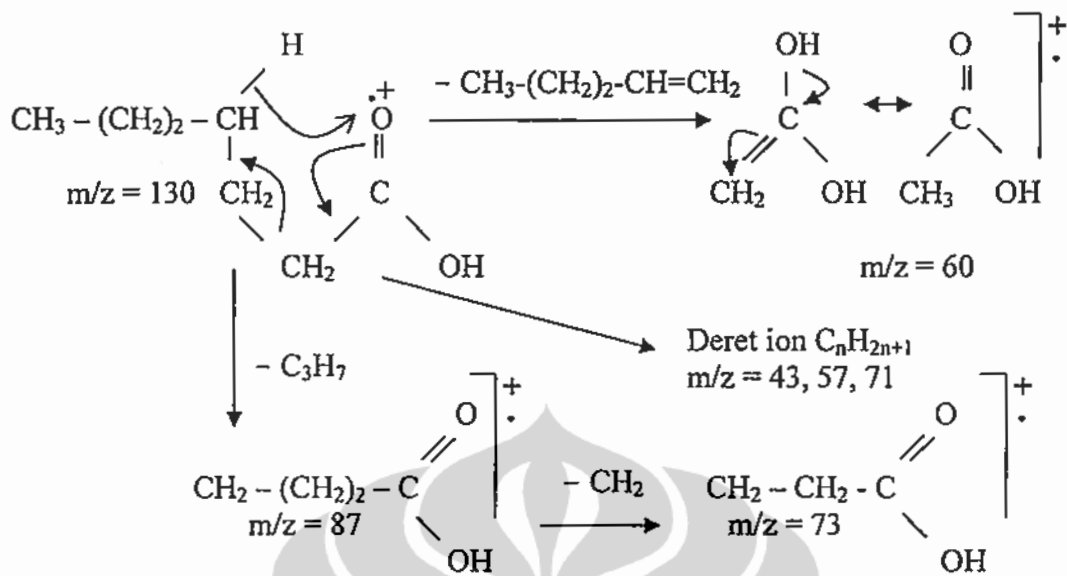
molekul. Menurut Silverstein [36] dengan bertambah panjangnya rantai aldehid maka pola hidrokarbon akan muncul dengan puncak pada  $m/z$  43, 57, 71 dan 85. Mekanisme fragmentasi yang diusulkan dari senyawa nonanal disajikan pada Gambar 4.66.

Puncak nomor 6 pada kromatogram fotodegradasi asam oleat dengan waktu retensi 6,67 memberikan spektrum massa seperti asam heptanoat yang ditunjukkan pada Gambar 4.67.



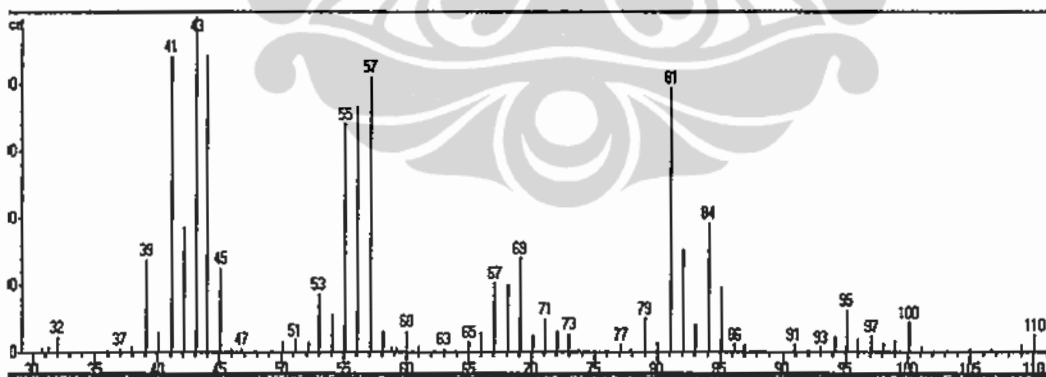
Gambar 4.67. Spektrum massa asam heptanoat

Pada Gambar 4.67 tidak terlihat ion molekul sedangkan puncak dasar pada  $m/z$  60 berasal dari penataan ulang McLafferty. Puncak pada  $m/z$  87 berasal dari  $C_4H_7O_2^+$  yang dihasilkan karena ion molekul melepaskan gugus  $C_3H_7^+$  dan selanjutnya puncak  $m/z$  87 ini melepaskan gugus  $CH_2$  dengan menghasilkan puncak pada  $m/z$  73. Puncak pada  $m/z$  43, 57 dan 71 berasal dari gugus  $C_nH_{2n+1}$  yang lepas dari ion molekul. Mekanisme fragmentasi yang diusulkan dari senyawa asam heptanoat disajikan pada Gambar 4.68 berikut ini.



Gambar 4.68. Mekanisme fragmentasi asam heptanoat yang diusulkan

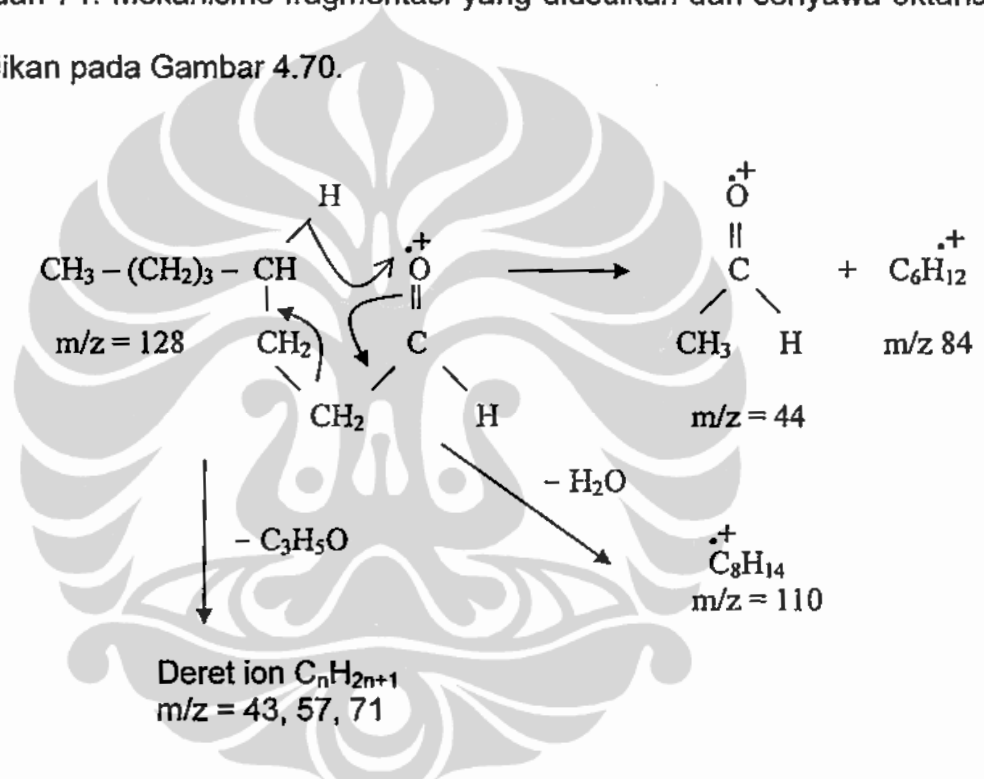
Puncak nomor 7 pada kromatogram fotodegradasi asam oleat dengan waktu retensi 6,15 memberikan spektrum massa seperti oktanal yang ditunjukkan pada Gambar 4.69.



Gambar 4.69. Spektrum massa oktanal

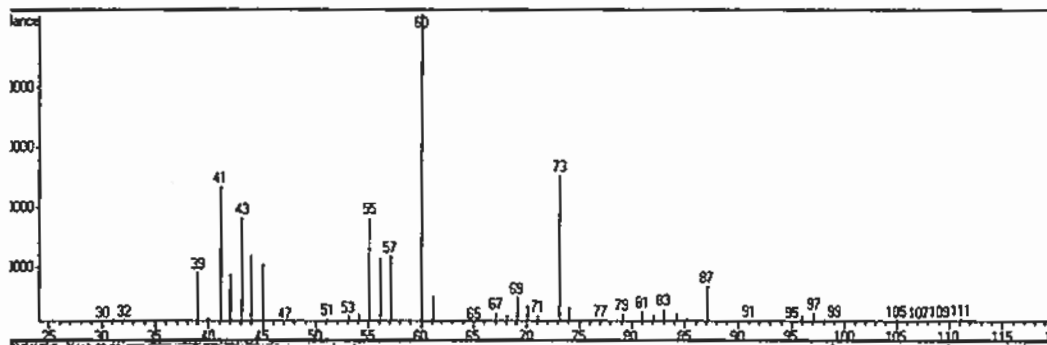
Pada Gambar 4.69 tidak terlihat adanya ion molekul dan muncul puncak pada  $m/z$  110 yang berasal dari senyawa  $\text{M} - 18$  ( $\text{C}_8\text{H}_{14}^+$ ) karena lepasnya molekul  $\text{H}_2\text{O}$ . Puncak pada  $m/z$  44 berasal dari  $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}^+$  yang

terbentuk karena penataan ulang McLafferty (Fleming, W.) [35]. Puncak pada  $m/z$  100 dihasilkan karena lepasnya molekul  $C_2H_4^+$  dan puncak pada  $m/z$  84 berasal dari  $C_6H_{12}^+$  yang terbentuk karena lepasnya  $C_2H_4O^+$  dari ion molekul. Menurut Silverstein [36] dengan bertambah panjangnya rantai aldehid maka pola hidrokarbon akan muncul dengan puncak pada  $m/z$  43, 57, dan 71. Mekanisme fragmentasi yang diusulkan dari senyawa oktanal disajikan pada Gambar 4.70.

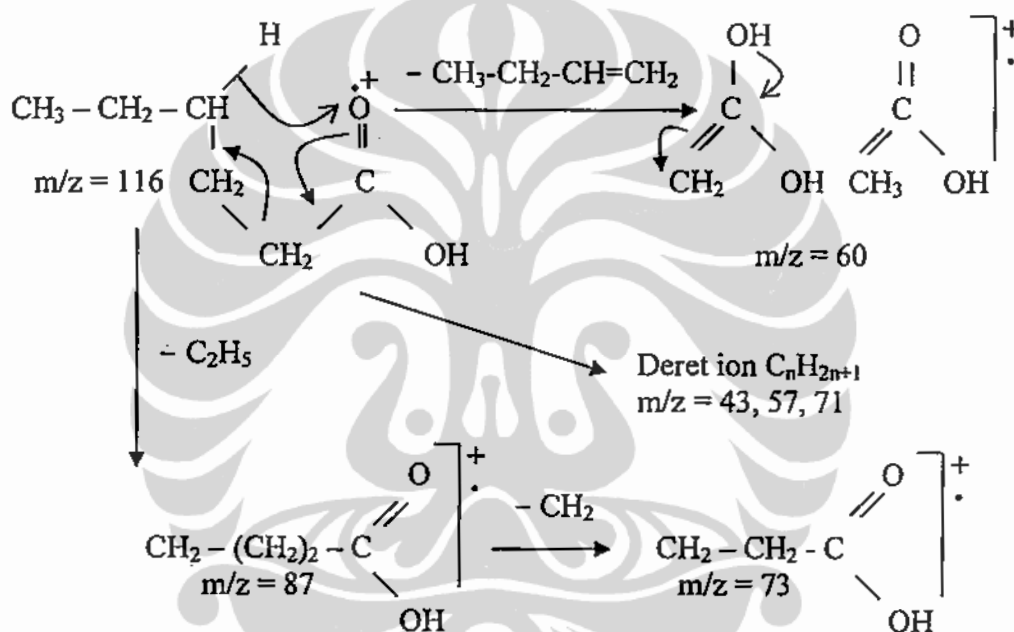


Gambar 4.70. Mekanisme fragmentasi oktanal yang diusulkan

Puncak nomor 8 pada kromatogram fotodegradasi asam oleat dengan waktu retensi 5,82 memberikan spektrum massa seperti asam heksanoat yang ditunjukkan pada Gambar 4.71



Gambar 4.71. Spektrum massa asam heksanoat



Gambar 4.72. Mekanisme fragmentasi asam heksanoat yang diusulkan

Pada Gambar 4.71 tidak terlihat ion molekul sedangkan puncak dasar pada  $m/z$  60 berasal dari penataan ulang McLafferty, yaitu terjadinya perpindahan  $\gamma$ -hidrogen. Puncak pada  $m/z$  87 berasal dari  $\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_2^+$  yang dihasilkan karena ion molekul melepaskan gugus  $\text{C}_2\text{H}_5^+$  dan selanjutnya puncak ini melepaskan gugus  $\text{CH}_2$  dengan menghasilkan puncak pada  $m/z$  73. Puncak pada  $m/z$  43, 57 dan 71 berasal dari gugus  $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$  yang lepas dari ion molekul. Mekanisme fragmentasi yang diusulkan dari senyawa asam heksanoat disajikan pada Gambar 4.72.

## BAB V

### KESIMPULAN

#### 5.1. Kesimpulan

Dari hasil penelitian ini dapat disimpulkan hal-hal sebagai berikut.

1. Jumlah pelapisan  $\text{TiO}_2$  pada penyangga kaca mempengaruhi ketebalan film  $\text{TiO}_2$  yang dihasilkan. Jumlah pelapisan optimum adalah 5x.
2. Film  $\text{TiO}_2$  pada penyangga kaca yang dihasilkan telah melekat erat dan transparan.
3. Film  $\text{TiO}_2$  pada penyangga kaca dapat diaplikasikan untuk menghilangkan kotoran (swabersih) dan mencegah kabut (*anti foging*) berdasarkan sifat superhidrofilik  $\text{TiO}_2$ .
4. Sifat superhidrofilik  $\text{TiO}_2$  terjadi karena  $\text{TiO}_2$  mengalami fotokatalisis akibat disinari cahaya UV. Semakin banyak jumlah  $\text{TiO}_2$  maka semakin cepat sifat hidrofilik tersebut tercapai dan semakin tinggi keaktifan film katalis.
5. Fotodegradasi senyawa organik dalam pelarut organik oleh fotokatalis  $\text{TiO}_2$  bisa berlangsung dimana pada tahap awal *hole* dan elektron yang terbentuk selama radiasi menginisiasi proses degradasi tanpa melibatkan radikal hidroksil dari molekul air.

6. Produk intermediat dari fotodegradasi asam palmitat adalah asam pentadekanoat, asam miristat, pentadekanal, asam laurat, heptanol dan heksanol.
7. Produk intermediat dari fotodegradasi asam oleat adalah 9-oktadekenal, nonanal, oktanal, asam 9-oksononanoat, asam oktanoat, asam heptanoat dan asam heksanoat
8. Asam-asam lemak yang menempel pada lapisan katalis  $\text{TiO}_2$  terdegradasi menjadi produk yang lebih rendah berat molekulnya sehingga lebih larut dalam air dan menjadi lebih mudah dibersihkan dalam mendukung proses swabersih pada kaca.

## 5.2. Saran

Berdasarkan hasil penelitian, saran yang dapat dikemukakan adalah

1. Perlu diperbaiki proses pembuatan film katalis  $\text{TiO}_2$ , baik dari segi pelapisan maupun dari campuran sol yang digunakan.
2. Untuk mengamati produk intermediat fotodegradasi asam oleat dan asam palmitat perlu dibantu dengan alat lain, misalnya dengan NMR
3. Melakukan penelitian untuk komponen minyak kelapa sawit yang lain dan untuk komponen minyak kelapa.



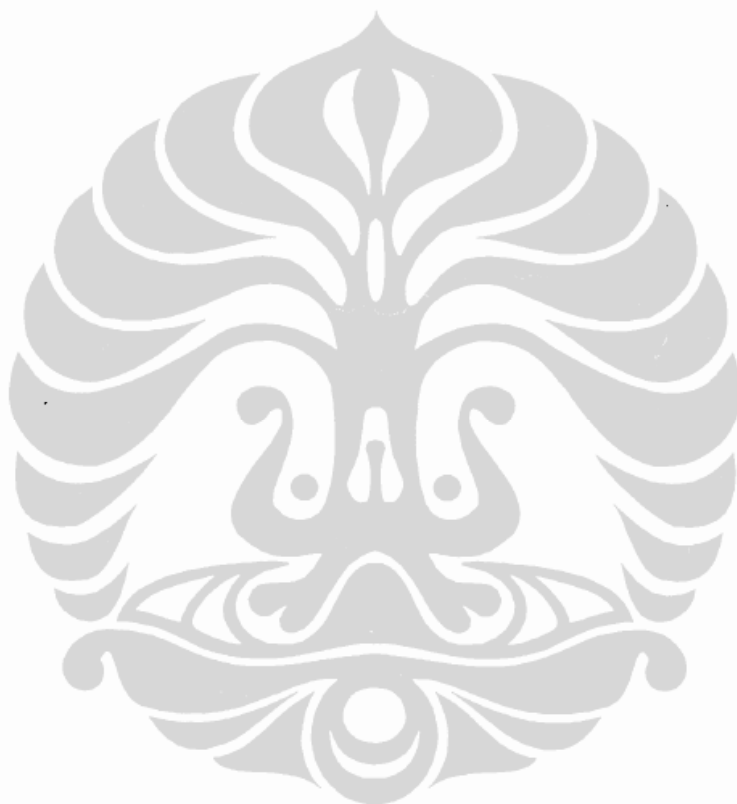
## DAFTAR PUSTAKA

- [1]. Benedix, R., et al., *Application of Titanium Dioxide Photocatalysis to Create Self-Cleaning Building Materials*, **LACER** No. 5, 157-162, 2000
- [2]. Licciulli, D. A. and Lissi, D., *Self-Cleaning Glass*, Corso di Laurea in Ingegneria dei Materiali A.A. 2001/2002, Università Degli Studi di Lecce, 1-29
- [3]. Widyaningsih, M., *Studi Fenomena Superhidrofilitas Lapisan SiO<sub>2</sub> – TiO<sub>2</sub> dengan Pengukuran Sudut Kontak*, Karya Utama Sarjana Kimia, FMIPA, UI., 2003
- [4]. Fujishima, A., Hashimoto, K., and Watanabe, T., *TiO<sub>2</sub> Photocatalysis: Fundamentals and Applications*, BKC, Inc., Tokyo, Japan, 66-74, 1999
- [5]. Gunlazuardi, J., *Fotokatalisis pada Permukaan TiO<sub>2</sub> : Aspek Fundamental dan Aplikasinya*, Seminar Nasional Kimia Fisika II, 1-15, 2001
- [6]. Hoffmann, M. R., et al., *Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis*, **Chem. Rev.**, vol. 95, 69-96, 1995
- [7]. Chen Dingwang, Li Fengmei, and Ray, A.K., *External and Internal Mass Transfer Effect on Photocatalytic Degradation*, **Catalysis Today**, 66, 475-485, 2001
- [8]. Tjahjanto, R. T., *Studi Imobilisasi TiO<sub>2</sub> pada Substrat dengan Teknik Proses Sol-Gel dari Prekursor Ti(O<sup>i</sup>Pr)<sub>4</sub> dan Uji Aktivitas Fotokatalitiknya Terhadap 4-Klorofenol*, Karya Utama Sarjana Kimia, FMIPA, UI., 2003
- [9]. Guo, Bing, et.al., *Photocatalytic Effect of the Sol-Gel Derived Nanoporous TiO<sub>2</sub> Transparent Thin Films*, **Thin Solid Films**, 479, 310-315, 2005
- [10]. Sofyan, I., *Fotokatalisis Film TiO<sub>2</sub> untuk Aplikasi Lingkungan*, **Jurnal Sains dan Teknologi Indonesia**, vol. 2, No. 6, 19-25, 2000
- [11]. Guan, K., *Relationship Between Photocatalytic Activity, Hydrophilicity and Self-Cleaning Effect of TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> Films*, **Survey and Coatings Technology**, Volume 191, 155-160, 2005

- [12]. Blount, M. C., Kim, D. H., and Falconer, J. L., *Transparent Thin-Film TiO<sub>2</sub> Photocatalysts with High Activity*, **Environ Sci. Technol**, 35, 2988-2994, 2001
- [13]. Parkin, I. P., and Clark, R. J. H., *Self Cleaning Coatings – Tungsten Substituted Titania*, IGR Report on Grants GR/M95059/01 and GR/M95042/01
- [14]. Romeas, V., et al., *Degradation of Palmitic (hexadenoic) Acid Deposited on TiO<sub>2</sub>-Coated Self-cleaning Glass: Kinetics of Disappearance, Intermediate Products and Degradation Pathways*, **New J. Chem.**, 23, 365-373, 1999
- [15]. Chengyu, W., et al., *Influence of Doped Cerium on Degradation Efficiency of Oleic Acid Photocatalyzed by TiO<sub>2</sub>-Film Coated on Glass Surface*, **Chinese Journal of Catalysis**, 28(1), 416-419, 2000
- [16]. Ping, L., et al., *A Study on Behavior of Photocatalytic Degradation of Oleic Acid on Self-Cleaning Ceramic Material*, **Fuzhou Daxue Xuebao, Ziran Kexueban**, 28(1), 74-77, 2000
- [17]. Fujishima, A., Rao, T.N., and Tryk, D.A., *Titanium Dioksida Photocatalysis*, **Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Review**, 1, 1-21, 2000
- [18]. Ketaren, S., *Pengantar Teknologi Minyak dan Lemak Pangan*, 298-303, UI Press, 1986
- [19]. Linsebigler, A. L., Lu Guangguan and Yates Jr, J. T., *Photocatalysis on TiO<sub>2</sub> Surface: Principles, Mechanisms, and Selected Results*, **Chem. Rev.**, 95, 735-758, 1995
- [20]. Slamet, *Reduksi CO<sub>2</sub> secara Fotokatalitik dengan Katalis Titania dan Tembaga-Titania*, Disertasi Program Doktor Program Pascasarjana Ilmu Kimia, UI, 2003
- [21]. Surahman, H, *Studi Pengembangan Reaktor Fotokatalitik dengan TiO<sub>2</sub> yang Diimobilisasikan pada Dinding Bagian Dalam Kolom Gelas: Optimasi Reaktor dan Uji Kemampuannya terhadap Degradasi 4-Klorofenol*, Tesis Magister Ilmu Kimia, Program Pascasarjana, FMIPA UI., 2004
- [22]. Gunlazuardi, J., dan Sunardi, *Proses Fotokatalitik Sebagai Alternatif Untuk Detoksifikasi dalam Pengolahan Limbah*, **Alami**, Vol. 1 No. 2, hal. 32-34, 1966.

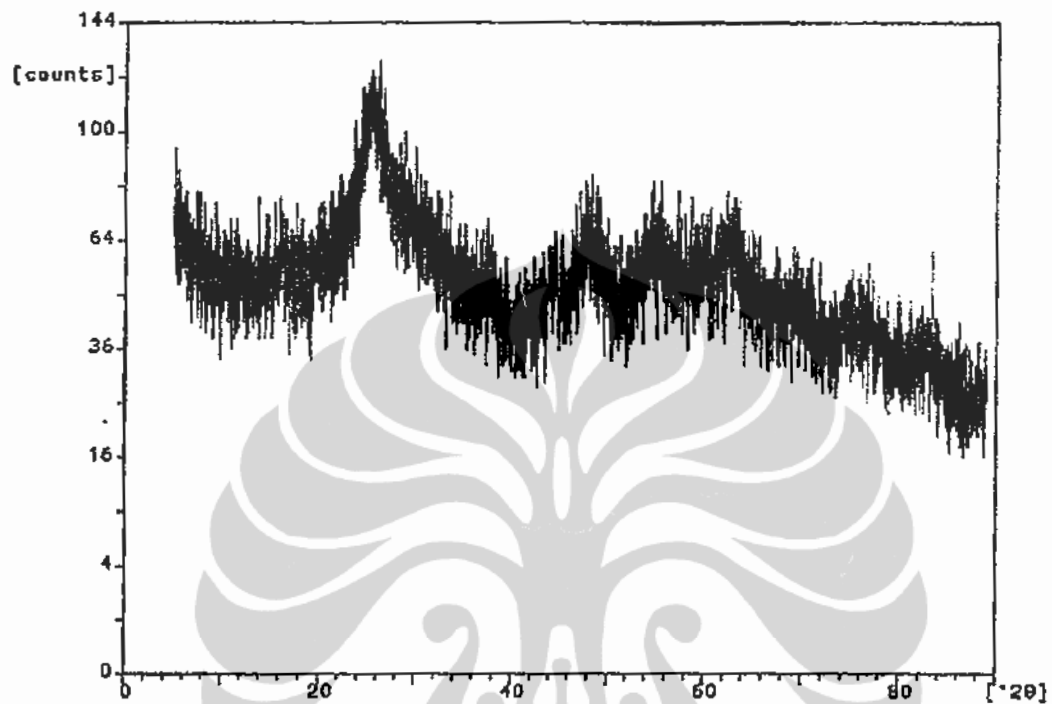
- [23]. Pelizzetti, E., et al., *Photocatalytic Processes for Surfactant Degradation*, Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air, (Editors: D.F. Ollis and Al-Ekabi), 261-273, 1993
- [24]. Su, W., et al., *Spectrum Studies on Titania Photocatalysis*, **Guang Fu Xue Yu Guang Fu Fen Xi**, 21-32, 2001
- [25]. Byrne, J. A., et al., *Immobilisation of TiO<sub>2</sub> Powder for the Treatment of Polluted Water*, **Applied Catalysis B: Environmental**, 17, 25-36, 1998
- [26]. Brinker and Fecherer, **Sol-Gel Science**, Academic Press
- [27]. Koller, L.R., *Ultra-Violet Radiation*, Encyclopedia Americana, vol. 27, 353c-353d, 1995
- [28]. Heller, A., et al., *Photoassisted Oxidation of Oil and Organic Spills on Water*, Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air, (Editors: D.F. Ollis and Al-Ekabi), 139-153, 1993
- [29]. Harper, Harold A., et al., *Review of Physiological Chemistry*, 16th ed., Lange Medical Publications, California, 109-110, 1977
- [30]. Padmawinata, k. dan Soediro, I., *Analisis Senyawa Organik*, (Terjemahan dari: Creswell, C.J., et al., 1972, *Spectrum Analysis of Organic Compounds*), Penerbit ITB Bandung.
- [31]. Sastrohamidjojo, H., *Interpretasi Spektra Massa*, (Terjemahan dari: McLafferty, F.W., *Interpretation of Mass Spectra*, 1980, edisi ketiga, Gajah Mada University Press, Yogyakarta
- [32]. \_\_\_\_\_, **FTIR Spektroskopi**, <http://www.chem.orst.edu/ch361464/ch362/default.htm>
- [33]. *Genesis Series FTIR Spectrometer Owner's Manual*, Buku Panduan FTIR
- [34]. \_\_\_\_\_, *Organic Compound Identification: Using Infrared Spektroskopi*, Washington, <http://scidiv.bcc.etc.edu/wv/s/s.html>
- [35]. Fleming, W., *Spectroscopic Methods in Organic Chemistry*, McGraw-Hill Book Company (UK) Limited, London, 1983
- [36]. Silverstein, Bassler and Morrill (terjemahan A.J. Hartomo), *Penyidikan Spektrometri Senyawa Organik*, Edisi keempat, Penerbit Erlangga, Jakarta 1986

- [37]. Kieber, R.J., et al., *Photooxidation of Triglycerides and Fatty acids in Seawater: Implication Toward the Formation of Marine Humic Substances*, **American Society of Limnology and Oceanography**, 1454-1462, 1997
- [38]. Hung, H-S., et al., *Product and Mechanisms of the Reaction of Oleic acid with ozone and Nitrate Radical*, **J. Phys. Chem**, 109, 4517-4530, 2005



## LAMPIRAN 1. PENGUKURAN XRD

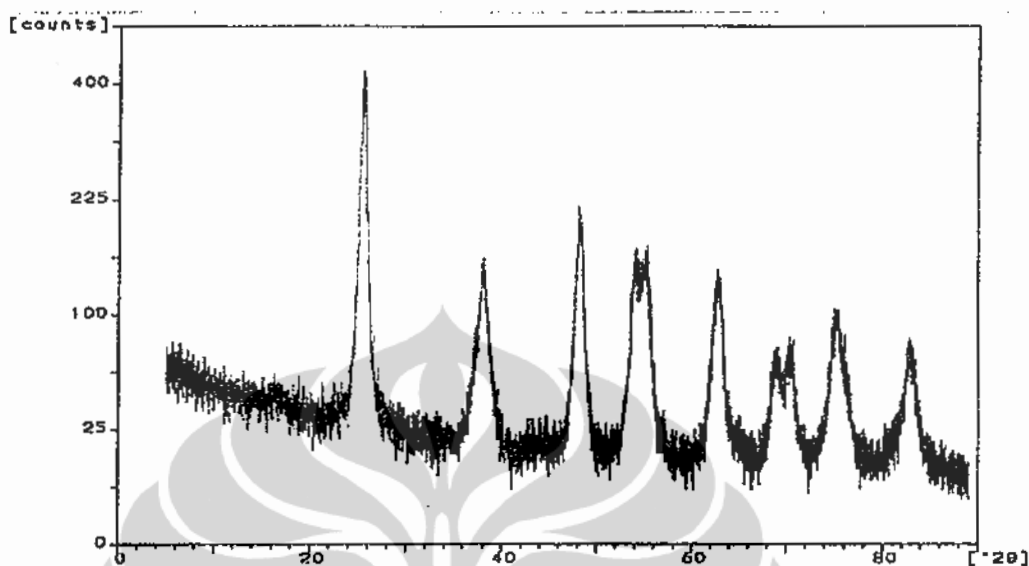
## A. Pelapisan 5x



Diffractometer type: PW1710 BASED  
 Tube anode: Cu  
 Generator tension [kV]: 40  
 Generator current [mA]: 35  
 Wavelength Alpha1 [Å]: 1.54056  
 Wavelength Alpha2 [Å]: 1.54439  
 Intensity ratio (alpha2/alpha1): 0.500  
 Divergence slit: AUTOMATIC  
 Irradiated length [cm]: 12  
 Receiving slit: 0.2  
 Monochromator used: YES  
  
 Start angle [°2θ]: 5.010  
 End angle [°2θ]: 88.990  
 Step size [°2θ]: 0.020  
 Maximum intensity: 36.0000  
 Time per step [s]: 1.000  
 Type of scan: CONTINUOUS  
 Intensities converted to: FIXED  
  
 Minimum peak tip width: 0.00  
 Maximum peak tip width: 1.00  
 Peak base width: 2.00  
 Minimum significance: 0.75  
 Number of peaks: 5

Angle [°2θ]	d-value a1 [Å]	d-value a2 [Å]	Peak width [°2θ]	Peak int [counts]	Back. int [counts]	Rel. int (%)	Signif.
16.285	5.4385	5.4520	0.960	15	94	42.2	1.06
25.340	3.5119	3.5206	0.480	36	94	100.0	0.97
44.220	2.0465	2.0516	0.960	6	31	16.0	1.40
57.175	1.6098	1.6138	0.120	8	28	23.4	0.79
58.535	1.5756	1.5795	0.240	4	27	11.1	0.92

## Pelapisan 7x



Diffractometer type: PW1710 BASED  
 Tube anode: Cu  
 Generator tension [kV]: 40  
 Generator current [mA]: 35  
 Wavelength Alpha1 [Å]: 1.54056  
 Wavelength Alpha2 [Å]: 1.54439  
 Intensity ratio (alpha2/alpha1): 0.500  
 Divergence slit: AUTOMATIC  
 Irradiated length [mm]: 12  
 Receiving slit: 0.2  
 Monochromator used: YES  
 Start angle [°2θ]: 5.010  
 End angle [°2θ]: 88.990  
 Step size [°2θ]: 0.020  
 Maximum intensity: 416.1600  
 Time per step [s]: 1.000  
 Type of scan: CONTINUOUS  
 Intensities converted to: FIXED  
 Minimum peak tip width: 0.00  
 Maximum peak tip width: 1.00  
 Peak base width: 2.00  
 Minimum significance: 0.75  
 Number of peaks: 10

Angle [°2θ]	d-value a1 [Å]	d-value a2 [Å]	Peak width [°2θ]	Peak int [counts]	Back. int [counts]	Rel. int [%]	Signif.
25.375	3.5071	3.5158	0.160	416	49	100.0	0.80
37.915	2.3711	2.3770	0.560	83	25	19.9	4.30
48.000	1.8938	1.8985	0.240	110	15	26.5	1.50
53.995	1.6968	1.7011	0.640	72	13	17.4	6.80
55.230	1.6618	1.6659	0.400	67	13	16.3	1.80
62.845	1.4775	1.4812	0.880	48	12	11.4	11.69
68.810	1.3632	1.3666	0.800	18	8	4.4	3.47
70.420	1.3360	1.3393	0.800	22	7	5.3	3.92
75.145	1.2632	1.2664	0.800	26	12	6.2	6.97
83.020	1.1622	1.1651	0.960	18	7	4.2	6.09

## LAMPIRAN 2. DATA PENGUKURAN SEM/EDX

## A. Pelapisan 5x

SEMQuant results. Listed at 11:13:01 on 12/07/07  
 Operator: Jaya  
 Client: Dept. Metalurgi dan Material Universitas Indonesia  
 Job: Energy Dispersive X-Ray Analysis  
 Spectrum label: Sampel 5X

System resolution = 50 eV

Quantitative method: EAF ( 3 iterations)  
 Analyzed all elements and normalized results.

3 peaks possibly omitted: -0.03, 2.14, 2.82 keV

Standards :

C K	Carbon Low 13/09/06
O K	Al2O3 22/03/06
Na K	Orthoclase 22/03/06
Mg K	MgOxide 22/03/06
Al K	CaAl2 03/03/07
Si K	Low Carbon Steel 13/09/06
Ca K	Orthoclase 22/03/06
Ti K	Titanium Oxide 19/05/06

Elm	Spec. Type	Element %	Atomic %
C K	ED	1.11	2.14
O K	ED	47.19	61.26
Na K	ED	0.72	0.79
Mg K	ED	1.42	1.36
Al K	ED	0.67	0.58
Si K	ED	12.59	10.43
Ca K	ED	3.41	1.97
Ti K	ED	31.91	13.48
Total		100.00	100.00

\* = <2 sigma

## B. Pelapisan 7x

SEMQuant results. Listed at 11:38:02 on 12/07/07  
 Operator: Jaya  
 Client: Dept. Metalurgi dan Material Universitas Indonesia  
 Job: Energy Dispersive X-Ray Analysis  
 Spectrum label: Sampel 7X

System resolution = 50 eV

Quantitative method: EAF ( 3 iterations)  
 Analyzed all elements and normalized results.

3 peaks possibly omitted: -0.03, 2.14, 2.82 keV

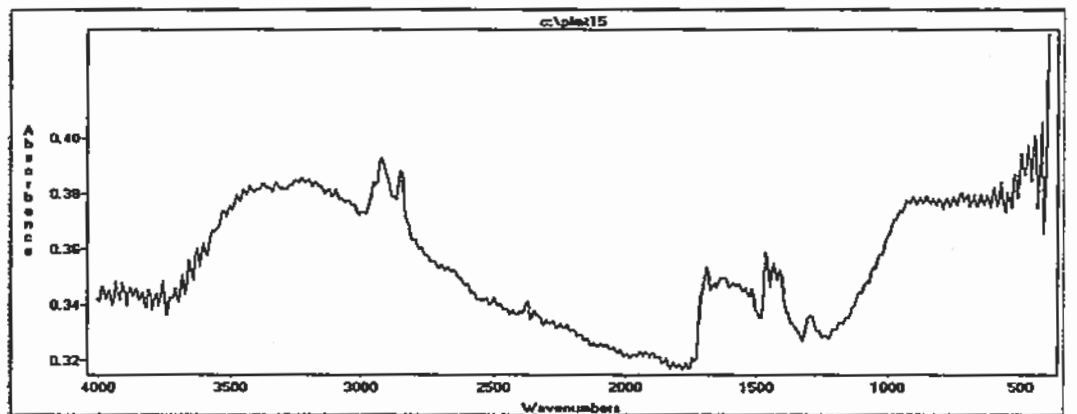
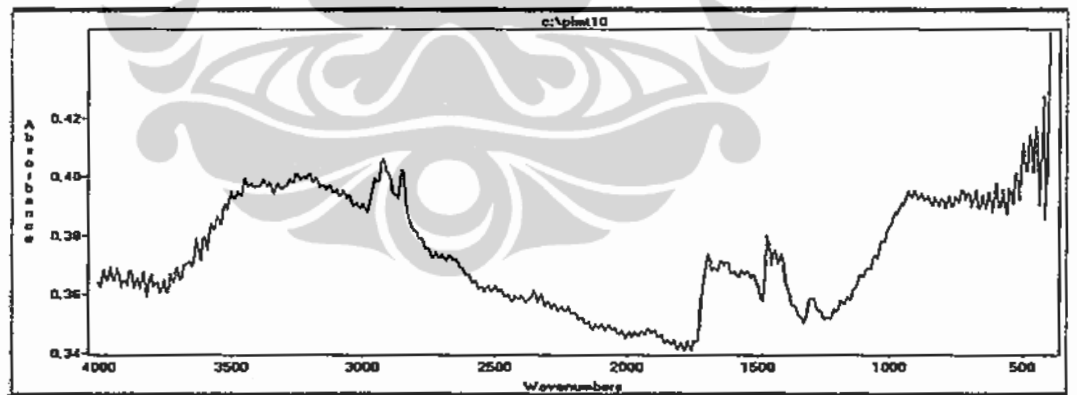
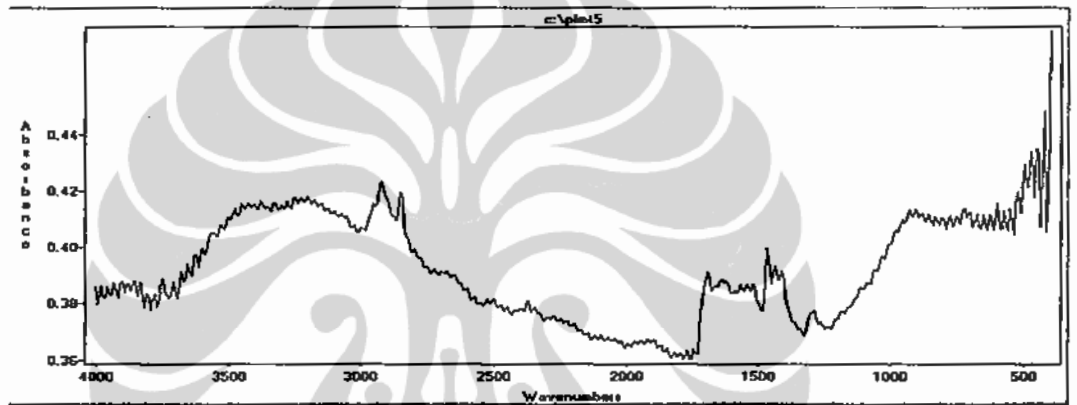
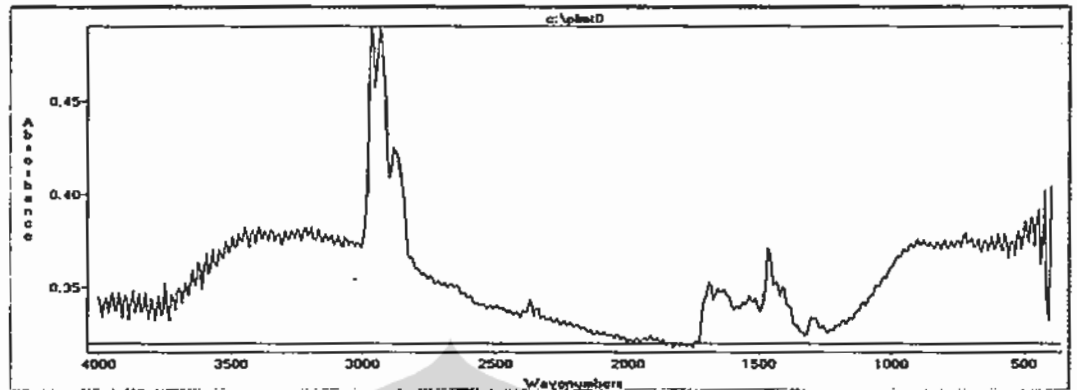
Standards :

C K	Carbon Low 13/09/06
O K	Al2O3 22/03/06
Na K	Orthoclase 22/03/06
Mg K	MgOxide 22/03/06
Al K	CaAl2 03/03/07
Si K	Low Carbon Steel 13/09/06
Ca K	Orthoclase 22/03/06
Ti K	Titanium Oxide 19/05/06

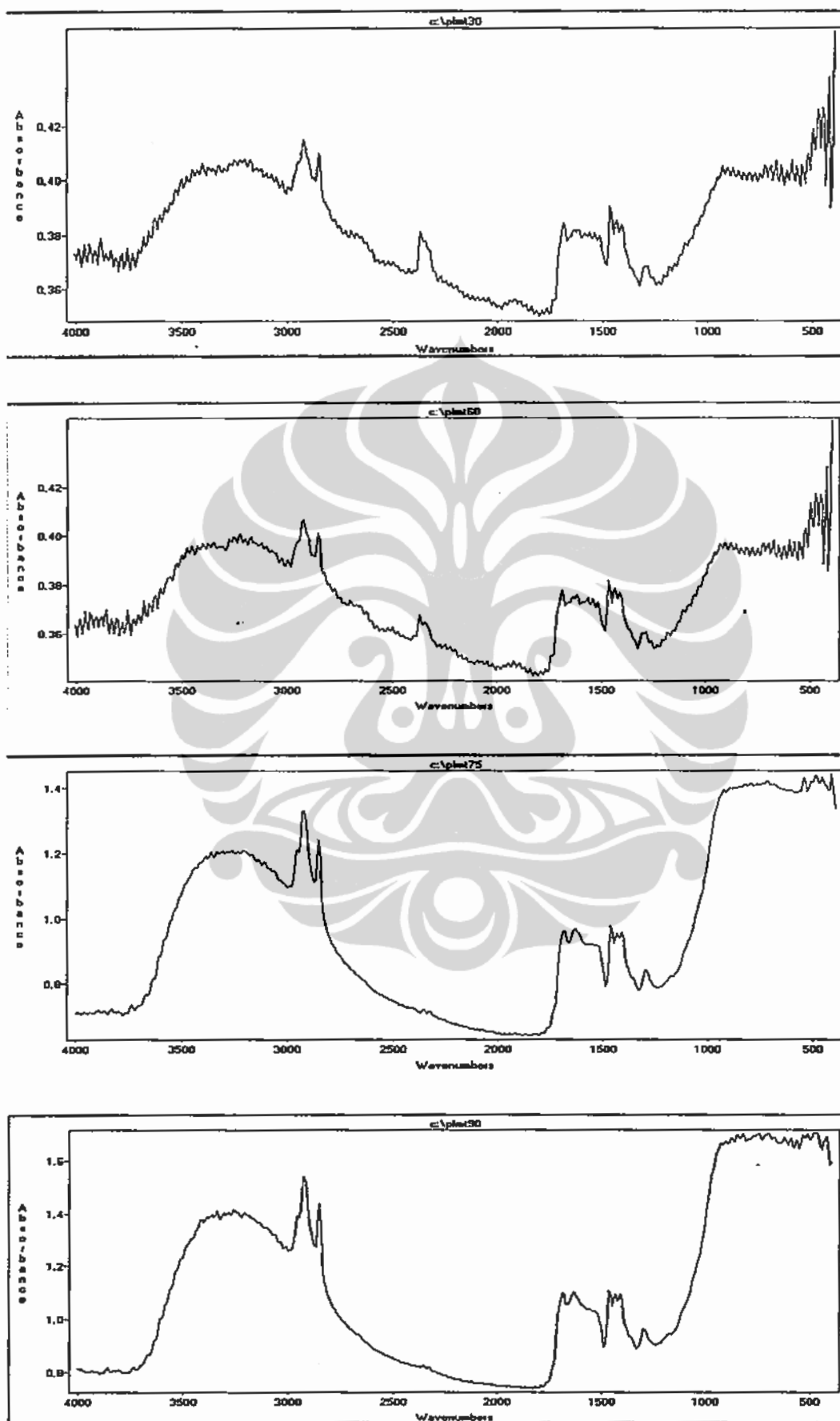
Elm	Spec. Type	Element %	Atomic %
C K	ED	1.23	2.92
O K	ED	41.52	63.91
Na K	ED	2.75	2.96
Mg K	ED	0.54	0.57
Al K	ED	0.40	0.36
Si K	ED	5.28	4.63
Ca K	ED	7.58	1.58
Ti K	ED	41.69	23.49
Total		100.00	100.00

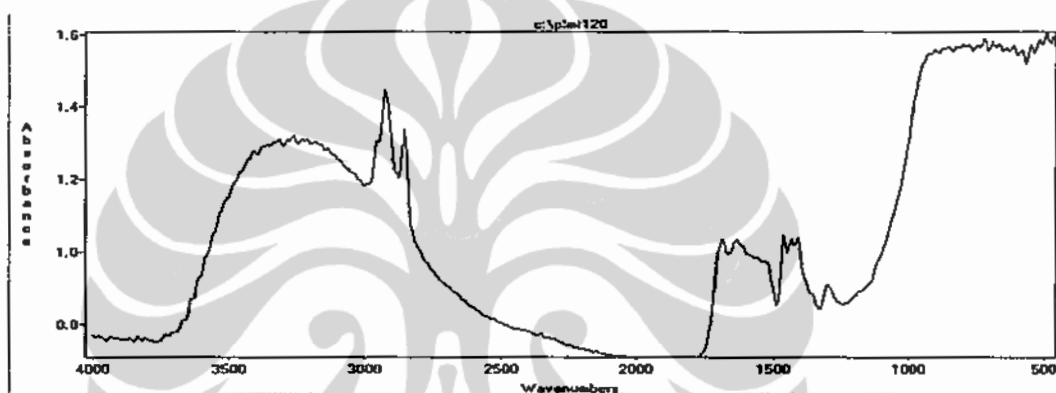
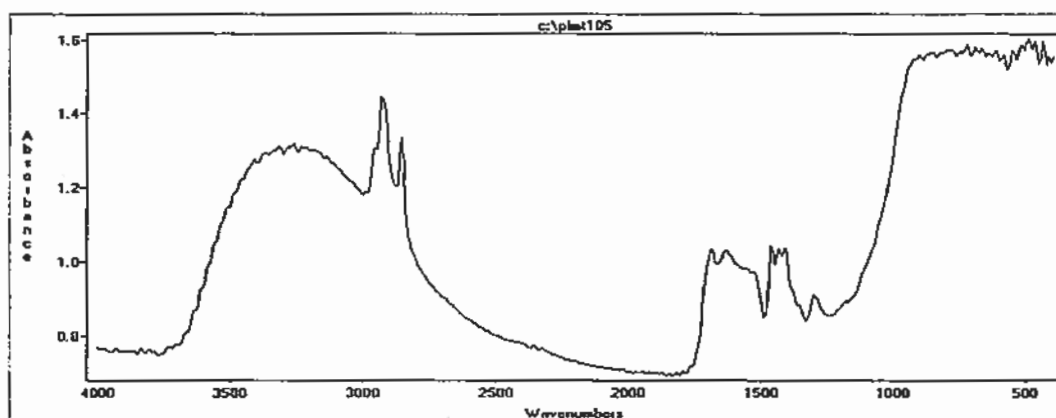
\* = <2 sigma

## LAMPIRAN 4. SPEKTRA FTIR ASAM PALMITAT

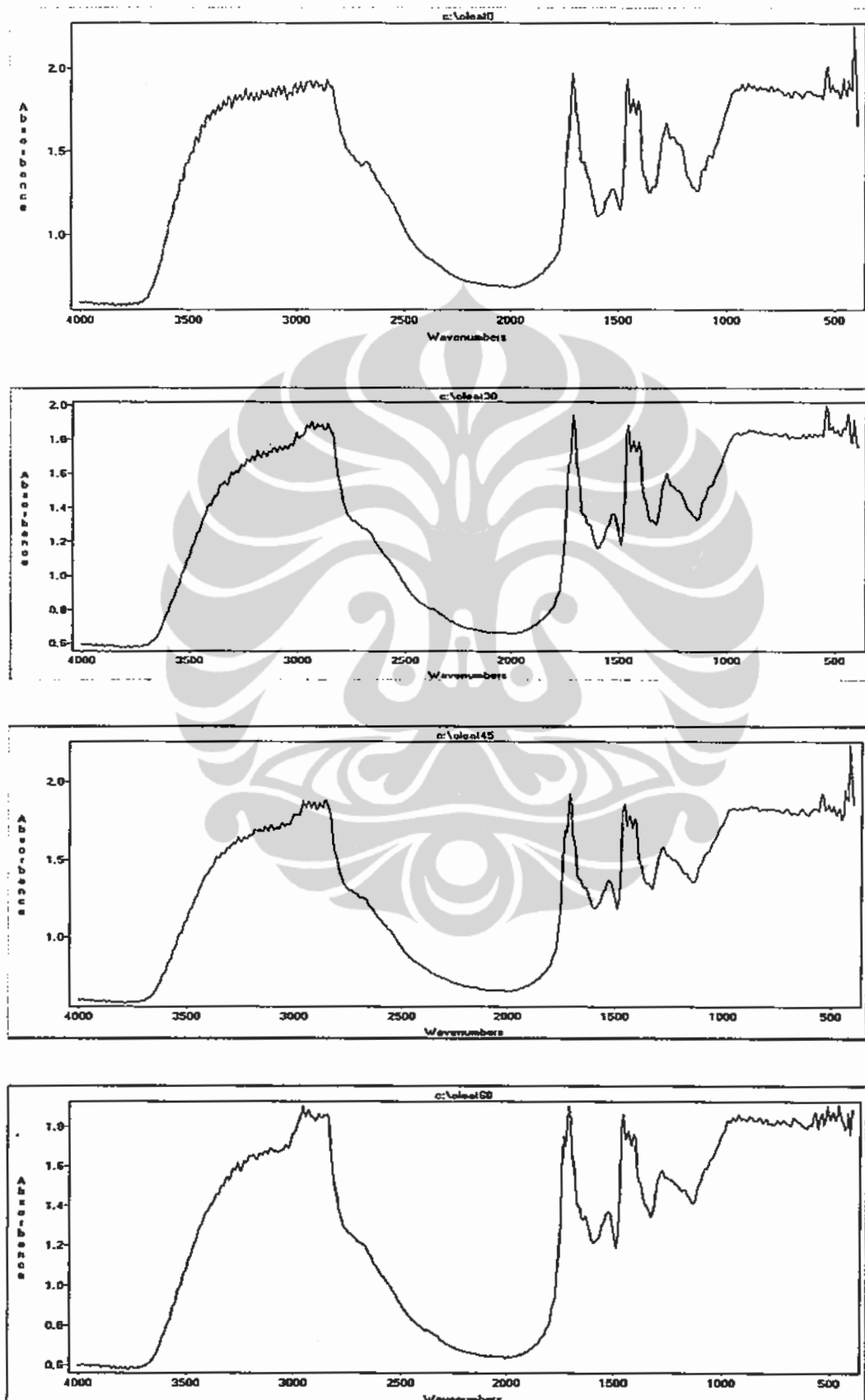


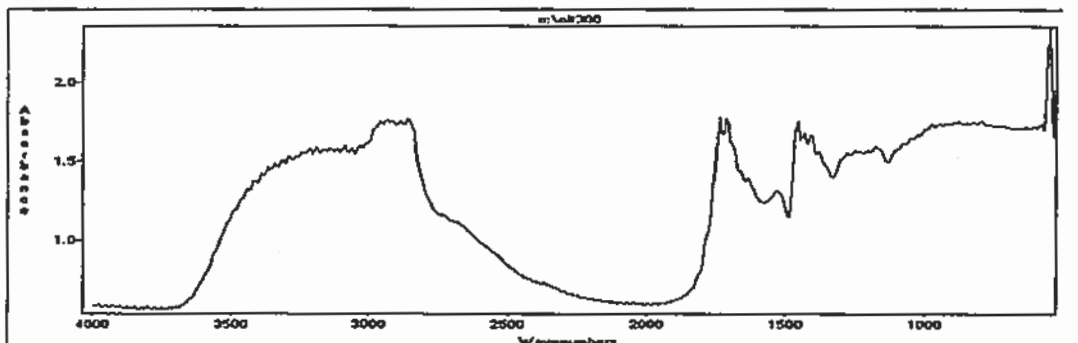
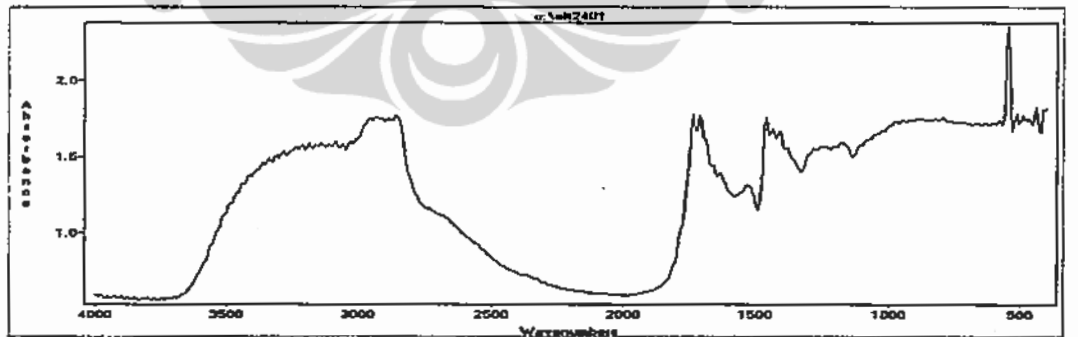
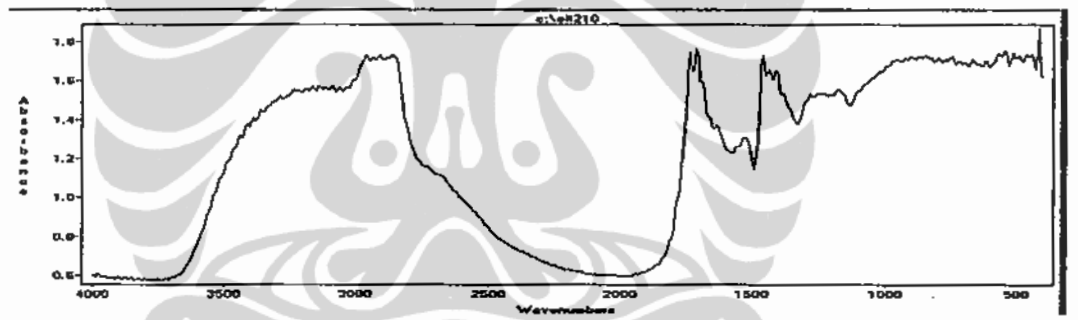
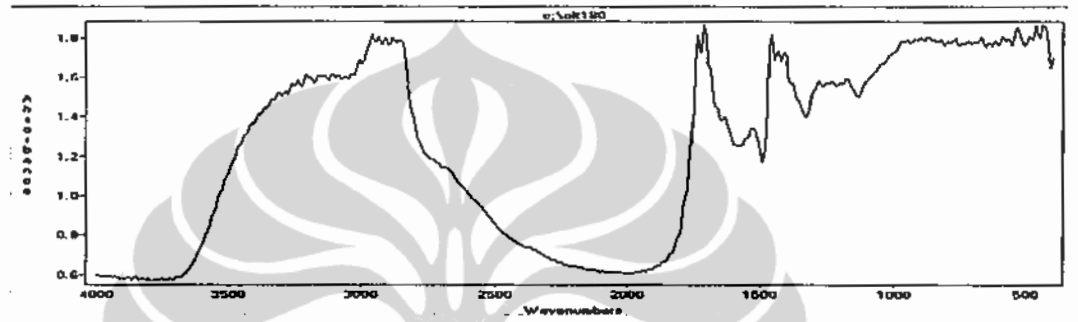
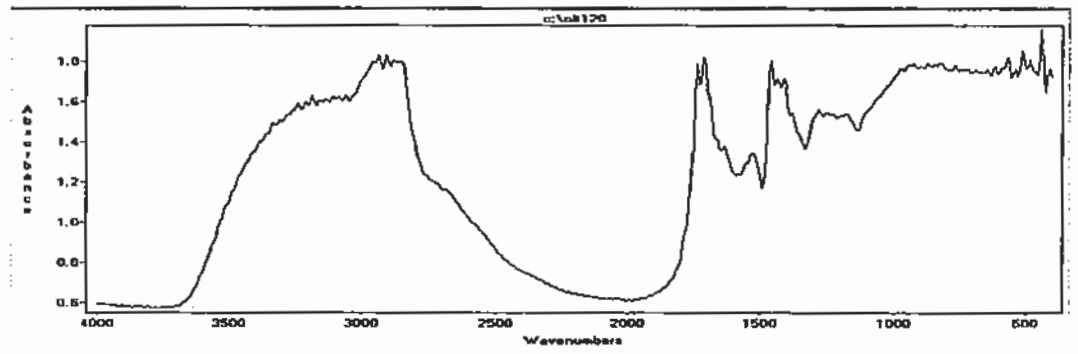






## LAMPIRAN 3. SPEKTRA FTIR ASAM OLEAT





## Spektrum FTIR Asam oleat

