

**PENGEMBANGAN SISTEM SENSOR
CHEMICAL OXYGEN DEMAND
BERBASIS FOTOELEKTROKATALISIS
MENGUNAKAN ELEKTRODA BERLAPIS PARTIKEL
TITANIUM DIOKSIDA BERUKURAN NANO**

PERPUSTAKAAN
FAKULTAS MIPA-UI

TIDAK DIPINJAMKAN
HANYA BACA DITEMPAT

DISERTASI

MILIK PERPUSTAKAAN
FMIPA - UI

**OLEH:
MUH. NURDIN
NPM 8304030038**



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

**PENGEMBANGAN SISTEM SENSOR
CHEMICAL OXYGEN DEMAND
BERBASIS FOTOELEKTROKATALISIS
MENGUNAKAN ELEKTRODA BERLAPIS PARTIKEL
TITANIUM DIOKSIDA BERUKURAN NANO**

DISERTASI

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

MILIK PERPUSTAKAAN
FMIPA - UI

**OLEH:
MUH. NURDIN
NPM 8304030038**

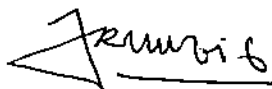


**PROGRAM STUDI ILMU KIMIA
PROGRAM PASCASARJANA
FAKULTAS MATEMATIKA DAN ILMU PENGETAHUAN ALAM
UNIVERSITAS INDONESIA
DEPOK
2008**

**JUDUL : PENGEMBANGAN SISTEM SENSOR
CHEMICAL OXYGEN DEMAND
BERBASIS FOTOELEKTROKATALISIS
MENGUNAKAN ELEKTRODA BERLAPIS
PARTIKEL TITANIUM DIOKSIDA
BERUKURAN NANO**

**NAMA : MUH. NURDIN
NPM : 8304030038**

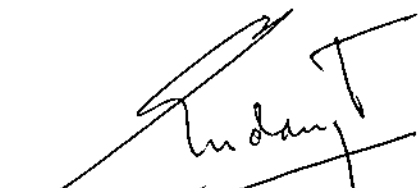
MENYETUJUI:



Dr. Jarnuzi Gunlazuardi
Promotor



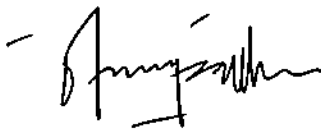
Dr. Widayanti Wibowo
Ko-Promotor



Prof. Dr. Endang Asijati, M.Sc.
Penguji



Prof. Dr. Buchari, DEA.
Penguji

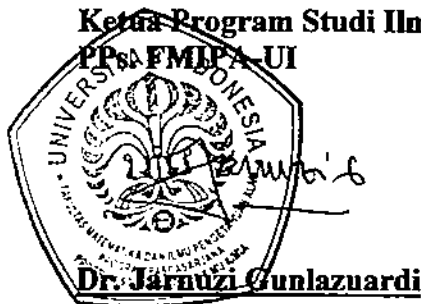


Dr. Yoki Yulizar
Penguji



Dr. Ir. Slamet
Penguji

**Ketua Program Studi Ilmu Kimia
PPs FMIPA - UI**



**Ketua Program Pascasarjana
Dekan FMIPA-UI**



Dr. Adi Basukriadi, M.Sc.

ABSTRAK

Telah dilakukan penelitian pengembangan film titanium dioksida berukuran nano, yang dilekatkan pada substrat gelas berlapis ITO (*Indium Tin Oxide*). Film titanium dioksida berukuran nano ini digunakan untuk mengembangkan sistem sensor *Chemical Oxygen Demand* (COD) model baru. Film ini diperoleh dengan teknik proses *dip-coating* pada dispersi homogen TiO_2 , dilanjutkan dengan proses pemanasan hingga 450°C . Dispersi homogen ini dibuat melalui dua metode yang berbeda, yaitu metode refluks hidrotermal dan pemanfaatan *template* triton X-100.

Film TiO_2 yang diperoleh dikarakterisasi dengan *Atomic Force Microscopy* (AFM) dan *X-Ray Diffraction* (XRD). Analisis AFM memberikan informasi *roughness* dan ukuran partikel dari film, sedangkan XRD memberikan informasi struktur dan ukuran kristal. Hasil menunjukkan bahwa film yang dipreparasi dengan metode refluks hidrotermal memberikan *roughness* 1,596 nm dan ukuran partikel 9,8 nm, sedangkan film yang dipreparasi dengan metode pemanfaatan *template* triton X-100 memberikan *roughness* 2,377 nm dan ukuran partikel 4,7 nm. Hasil analisis AFM dari kedua metode sintesis ini telah dikonfirmasi dengan XRD yang memberikan ukuran partikel masing-masing 9,64 nm dan 9,38 nm sebagai kristal anatase. Film TiO_2 yang dikembangkan ini menunjukkan aktifitas oksidasi fotokatalisis yang sangat baik.

Dengan menggunakan film TiO_2 berukuran nano yang dilekatkan di atas gelas berpenghantar listrik telah sukses dibuat dan diuji sebagai sensor COD. Sensor COD model baru yang dikembangkan ini berbasis fenomena fotoelektrokatalis, sedangkan konstruksi perangkatnya adalah sel elektrokimia dengan tiga elektroda. Lapisan tipis titanium dioksida di atas gelas-ITO difungsikan sebagai elektroda kerja yang dipasangkan dengan kawat Pt sebagai elektroda bantu, dan Ag/AgCl sebagai elektroda pembanding. Rangkaian sel elektrokimia dengan elektroda kerja film TiO_2 ini pada saat permukaan TiO_2 dikenai sinar ultra violet ($\sim 400\text{ nm}$) memberikan respon *initial*

photocurrent (arus-cahaya awal) yang unik dan merespon kondisi kimiawi tertentu dalam larutan contoh yang kontak dengan elektroda. Evaluasi lebih lanjut menunjukkan bahwa arus-cahaya awal dapat diamati dalam rentang waktu 10 detik dan besarnya proporsional dengan kandungan zat organik dalam larutan contoh yang diuji. Integrasi evolusi arus-cahaya awal ini versus waktu memberikan nilai muatan ($Q = \int i dt$; Q = muatan; i = arus; t = waktu) yang proporsional dengan konsentrasi mengikuti formulasi Faraday ($Q = nFCV$; n = jumlah elektron yang terlibat; F = konstanta Faraday; C = konsentrasi analit; dan V = volume). Arus-cahaya awal yang diamati ini pada dasarnya adalah akibat aliran elektron dari anoda ke katoda dalam sirkuit sel elektrokimia yang dirangkai, ketika elektronnya akan *didisperse* ke dalam larutan contoh melalui katoda dan akan ditangkap oleh akseptor elektron dalam air contoh (dominannya adalah oksigen). Pada prinsipnya integrasi arus-cahaya, terlepas apa jenis zat organiknya, akan proporsional dengan kandungan zat organik dalam air contoh, yang selanjutnya memberikan gambaran nyata kebutuhan oksigen kimiawi (COD) dalam air contoh. Rangkaian sensor COD yang dibuat mampu menunjukkan nilai COD dengan benar pada rentang konsentrasi 10-150 mg/L dengan sensitivitas 3,9588 $\mu C/mg/L$, limit deteksi 1,9293 μC , presisi $\pm 5,86 \%$.

Kata kunci: TiO_2 , fotoelektrokatalisis, *initial photocurrent*, *chemical oxygen demand*, COD

ABSTRACT

Titanium dioxide (TiO_2) nanoparticle film coated onto ITO (Indium Tin Oxide) glass has been developed and successfully applied for a new Chemical Oxygen Demand (COD) sensor. The TiO_2 nanoparticles film were obtained by a dip-coating techniques in to a homogenous dispersion of TiO_2 , followed by a heat treatment up to $450\text{ }^\circ\text{C}$. The homogeneous dispersion was prepared by two different sol-gel methods, namely reflux hydrothermal and triton X-100 template methods.

The obtained TiO_2 films were characterized by Atomic Force Microscopy (AFM) and X-Ray Diffraction (XRD) methods. The AFM analysis provide information on the roughness and particle size of the film, while XRD give information on the crystal structure and crystallite size. It was observed that the film prepared by reflux hydrothermal method have a roughness and particle size of 1.596 nm and 9.8 nm , while the film prepared by triton X-100 template method give roughness and particle size of 2.377 nm and 4.7 nm , respectively. The XRD analysis revealed that both films were predominated by anatase crystal structure and having a crystallite size of 9.64 nm and 9.38 nm (predicted by Scherer equation). In addition the developed TiO_2 film showed a good photocatalytic oxidation activities.

By employing the above mentioned film, a new COD sensor based on photoelectrocatalytic principle has been constructed. The sensor system basically is an electrochemical cell which consist of three electrodes, *i.e.*, working electrode (thin film TiO_2), counter electrode (Pt wire) and reference electrode (Ag/AgCl). When the surface of working electrode (the TiO_2 film) in electrochemical cell is illuminated by ultra violet light ($\sim 400\text{ nm}$), a unique initial photocurrent was observed as a response to the present of organic chemical in sample solution that contact with electrodes. Furthermore, the carefully evaluation showed that the initial photocurrent (it can be observed in 10 seconds) is proportional to the organic chemical concentration in the sample. The integration of initial photocurrent versus time gives a charge value ($Q =$

Jidt; Q = charge; I = photocurrent; t = elapsed time upon illumination), which is, again, proportional to the concentration of organic chemical (follows the Faraday's Law, $Q = nFCV$; where n = number of electron transferred; F = Faraday constant; C = concentration of the compound; and V = volume). The initial photocurrent observed is representation of a flow electron from anode to cathode in electrochemical cell circuit, where the electron will be dispersed into sample solution through cathode and caught by electron acceptor in the water sample (dominated by oxygen). Hence the charge (Q) will be proportional to the organic concentration and can be correlated to the COD value in the water samples. The newly developed COD sensor showed a practical linier range of 10-150 mg/L, sensitivity 3.9588 $\mu\text{C}/\text{mg/L}$, detection limit 1.9293 μC , and precision $\pm 5.86\%$.

Key words: TiO_2 , photoelectrocatalysis, initial photocurrent, chemical oxygen demand, COD

KATA PENGANTAR

Syukur Alhamdulillah Robbil 'Alamiin penulis panjatkan ke hadirat Allah SWT atas berkah, rahmat dan hidayah-Nya sehingga penulis dapat menyelesaikan penelitian dan penulisan disertasi dengan judul **"Pengembangan Sistem Sensor *Chemical Oxygen Demand* Berbasis Fotoelektrokatalisis Menggunakan Elektroda Berlapis Partikel Titanium Dioksida Berukuran Nano"**.

Penulis mengucapkan terima kasih yang sebesar-besarnya kepada yang terhormat Bapak **Dr. Jarnuzi Gunlazuardi** selaku Promotor dan **Dr. Widayanti Wibowo** selaku Ko-Promotor yang dengan kesabaran dan ketekunannya telah membimbing penulis selama penelitian dan penulisan hingga terwujudnya disertasi ini.

Pada kesempatan ini penulis mengucapkan terima kasih yang tidak terhingga kepada orang tua: Mustafa Bunga, Rukiyah Sompia; mertua: Djamalikh Yusuf, A. Mulia Noer; istri tercinta: Maulidiyah; anak-anak tersayang: Aussie, Nabila, Ivan; dan seluruh keluarga, atas pengorbanan, pengertian, dorongan moril serta do'anya.

Pada kesempatan ini penulis menyampaikan ucapan terima kasih secara khusus kepada:

1. Dirjen Dikti yang telah memberikan beasiswa BPPS dan supporting dana penelitian melalui DP2M dalam kegiatan Hibah Pascasarjana 2006-2008.

2. Pimpinan Universitas Haluoleo dan Universitas Muhammadiyah Kendari yang telah memberi izin melanjutkan studi S3.
3. Prof. Atsushi Ikai, Prof. Takashi Tastumi Dr. Hiroshi Sekiguchi, Dr. Toshiyuki Yokoi yang telah membimbing dan memberi kesempatan penelitian di Dynamic and Chemical Resources Laboratories, Tokyo Institute of Technology Jepang.
4. *Japan Student Support Organization* sebagai sponsor pemberi beasiswa penelitian di Jepang
5. Pimpinan FMIPA-UI, seluruh Dosen dan karyawan Departemen Kimia-UI yang telah memberi bantuan dan dorongan semangat.
6. Mahasiswa program doktoral Ilmu Kimia UI: Hardeli, Maulidiyah, Helmiati, Sri Winiati, Jamilah, Tia, Mawardi, Sri Hartati, Cholid, Nirwan, Heny,dll; rekan-rekan kelompok riset fotokatalis: Hedy Surahman, Supriyono, Dedy, Ike, Mery, Yeni, Guspi, Alex, Mulhaq, Nurjanah, Marisa, Basit, dll, atas diskusi dan kerjasamanya selama penelitian.
7. Semua pihak yang telah membantu selama penelitian dan penulisan disertasi ini.

Semoga amal kebaikan Bapak-bapak, Ibu-ibu dan saudara-saudara semuanya mendapat balasan yang lebih baik dari Allah SWT. Akhir kata semoga karya ini bermanfaat untuk kemajuan ilmu pengetahuan khususnya dibidang Fotokatalitik. Jazza kumullah khairan katsira, amiin.

Depok, Juli 2008,

Penulis

DAFTAR ISI

| | |
|--------------------------------------------------------------------|-------------|
| LEMBAR PERSETUJUAN | ii |
| ABSTRAK | iii |
| ABSTRACT | v |
| PRAKATA..... | vii |
| DAFTAR ISI..... | ix |
| DAFTAR TABEL | xii |
| DAFTAR GAMBAR | xiii |
| DAFTAR LAMPIRAN..... | xvi |
| BAB I. PENDAHULUAN..... | 1 |
| 1.1 Latar Belakang..... | 1 |
| 1.2 Tujuan Penelitian | 7 |
| 1.3 Perumusan Masalah | 8 |
| 1.4 Ruang Lingkup Disertasi..... | 9 |
| 1.5 Kendala Penelitian..... | 12 |
| BAB II . TINJAUAN PUSTAKA | 15 |
| 2.1 Fotokatalitik pada Permukaan TiO ₂ | 15 |
| 2.2 Semikonduktor TiO ₂ Bulk dan Nanopartikel..... | 17 |
| 2.2.1 Mekanisme Umum Fotokatalis Semikonduktor | 18 |
| 2.2.2 Kinetika Degradasi Fotokatalitik TiO ₂ | 22 |
| 2.3 Sistem Fotoelektrokatalitik..... | 24 |
| 2.4 Preparasi dan Karakterisasi Fotokatalis TiO ₂ | 27 |
| 2.4.1 Sintesis Koloid TiO ₂ | 27 |
| 2.4.2 Imobilisasi TiO ₂ | 28 |
| 2.4.3 Karakterisasi TiO ₂ | 29 |
| 2.4.3.1 Karakterisasi AFM..... | 30 |
| 2.4.3.2 Karakterisasi XRD | 34 |

| | |
|-----------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| 2.4.3.3 Karakterisasi BET..... | 35 |
| 2.4.3.4 Karakterisasi Aktivitas Fotokatalitik..... | 36 |
| 2.5 Pengukuran COD pada Air dan Air Limbah..... | 37 |
| 2.5.1 Metode Analisis COD Standar..... | 38 |
| 2.5.2 Pengembangan Metode Analisis COD Model Baru | 39 |
| BAB III. METODE PENELITIAN..... | 45 |
| 3.1 Penanganan Masalah | 45 |
| 3.2 Material dan Bahan Kimia | 46 |
| 3.3 Sintesis Koloid TiO ₂ dan Prosedur Imobilisasi..... | 46 |
| 3.3.1 Sintesis TiO ₂ Nanosize dengan Proses Refluks Hidrotermal | 46 |
| 3.3.2 Sintesis TiO ₂ Nanosize dengan Template Surfaktan Triton X-100..... | 47 |
| 3.3.3 Prosedur Imobilisasi | 48 |
| 3.4 Peralatan dan Metode..... | 49 |
| 3.4.1 Metode Karakterisasi AFM | 49 |
| 3.4.2 Metode Karakterisasi XRD | 51 |
| 3.4.3 Metode Karakterisasi BET | 51 |
| 3.4.4 Perancangan Reaktor UV | 53 |
| 3.4.5 Perancangan Sistem Sensor COD | 54 |
| 3.4.6 Persiapan Larutan Uji | 54 |
| 3.4.7 Pengukuran dengan Voltametri..... | 56 |
| 3.4.8 Penentuan COD dengan Metode Standar..... | 58 |
| 3.4.9 Preparasi Sampel Sintetis | 59 |
| BAB IV. HASIL PENELITIAN DAN PEMBAHASAN..... | 61 |
| 4.1 Pendekatan Konseptual Pengukuran COD yang Dikembangkan | 61 |
| 4.2 Sintesis dan Imobilisasi TiO ₂ | 65 |

| | |
|--------------------------------------------------------------|------------|
| 4.3 Karakterisasi Elektroda Lapis Tipis dengan AFM..... | 67 |
| 4.4 Karakterisasi dengan XRD..... | 76 |
| 4.5 Karakterisasi dengan BET..... | 78 |
| 4.6 Karakterisasi dengan Spektrofotometer UV-Visible..... | 79 |
| 4.7 Pengukuran Secara Fotoelektrokimia..... | 80 |
| 4.7.1 Pembangkitan Arus-Cahaya..... | 81 |
| 4.7.2 Optimasi Arus-Cahaya..... | 82 |
| 4.7.3 Respon antara Arus-Cahaya dan Potensial..... | 85 |
| 4.7.4 Pengukuran Arus-Cahaya dan Muatan (Q)..... | 87 |
| 4.7.5 Isotermal Adsorpsi..... | 92 |
| 4.7.6 Operasional Analisis..... | 94 |
| 4.8 Kinerja Sensor COD yang Telah Difabrikasi..... | 105 |
| 4.9 Perhitungan Nilai COD Teoritis..... | 108 |
| 4.10 Hasil Pengujian Nilai COD terhadap Sampel Sintetis..... | 110 |
| BAB V. SIMPULAN DAN SARAN..... | 111 |
| 5.1 Simpulan..... | 111 |
| 5.2 Saran..... | 114 |
| DAFTAR PUSTAKA..... | 115 |
| LAMPIRAN | |

DAFTAR TABEL

| | |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Tabel 2.1 Mekanisme umum fotokatalis semikonduktor TiO_2 | 19 |
| Tabel 2.2 Teknik karakterisasi dan pemanfaatannya..... | 30 |
| Tabel 4.1 Nilai hambatan ITO | 65 |
| Tabel 4.2 Kenaikan berat ITO setelah dilapisi TiO_2 | 66 |
| Tabel 4.3 Roughness dan section analysis permukaan TiO_2 | 70 |
| Tabel 4.4 Nilai hasil pengukuran data kristal sintesis TiO_2 | 77 |
| Tabel 4.5 Jumlah elektron transfer untuk senyawa organik | 91 |
| Tabel 4.6 Perbandingan hasil analisis sampel sintetis dengan metode standard dan metode fotoelektrokatalisis..... | 110 |

DAFTAR GAMBAR

| | | |
|------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Gambar 2.1 | Illustrasi skematis proses fotoeksitasi dan de-eksitasi pada suatu semikonduktor. | 17 |
| Gambar 2.2 | Skema AFM. | 33 |
| Gambar 2.3 | Skema dari <i>contact mode</i> dan <i>tapping mode</i> AFM. | 34 |
| Gambar 3.1 | Bagan kerja sintesa TiO ₂ nanosize dan transparan dengan proses refluks hidrotermal. | 47 |
| Gambar 3.2 | Bagan kerja sintesa TiO ₂ nanosize dengan template TritonX-100 secara sol-gel. | 48 |
| Gambar 3.3 | Metode pengukuran partikel size pada AFM. | 50 |
| Gambar 3.4 | Rancangan reaktor UV. | 52 |
| Gambar 3.5 | Diagram dan sensor COD. | 54 |
| Gambar 3.6 | Skema rancangan COD secara voltametri. | 57 |
| Gambar 4.1 | Pendekatan konsep: diagram proses pengukuran COD | 63 |
| Gambar 4.2 | Gambar AFM pada penampakan dari atas (<i>tapping mode</i>) lapisan ITO. | 68 |
| Gambar 4.3 | Gambar AFM: Tofografi dan <i>roughness analysis</i> lapisan tipis TiO ₂ | 69 |
| Gambar 4.4 | Gambar AFM: Topografi dan <i>section analysis</i> lapisan tipis TiO ₂ | 71 |
| Gambar 4.5 | Gambar AFM: Topografi dan <i>particle size</i> lapisan tipis TiO ₂ | 73 |
| Gambar 4.6 | Gambar AFM: Topografi tiga dimensi lapisan tipis TiO ₂ | 75 |

| | | |
|-------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Gambar 4.7 | Pola difraksi sinar-X dari prekursor TTIP yang dikalsinasi pada suhu 450°C | 76 |
| Gambar 4.8 | Grafik Nitrogen adsorpsi pada katalis TiO ₂ | 79 |
| Gambar 4.9 | Serapan substrat sel sensor terhadap radiasi ultra violet..... | 80 |
| Gambar 4.10 | Profile respon arus variasi potensial pada KHP dalam NaNO ₃ 0,1M, potensial 0,1Volt dengan scan rate 0,5 V/jam dengan elektroda lapisan tipis TiO ₂ sol-gel | 83 |
| Gambar 4.11 | Profile intensitas dengan respon arus pada KHP dalam NaNO ₃ -0,1M, potensial 0,1Volt dengan scan rate 0,5 V/jam dengan elektroda lapisan tipis TiO ₂ sol-gel | 84 |
| Gambar 4.12 | Respon antara arus dan potensial dari lapisan tipis TiO ₂ sol-gel | 86 |
| Gambar 4.13 | Profile respon arus dan waktu dari lapisan tipis TiO ₂ sol-gel. (a = NaNO ₃ 0,1M; b = NaNO ₃ 0,1M mengandung mengandung senyawa organik)..... | 88 |
| Gambar 4.14 | Plot Isotermal adsorpsi dari KHP berdasarkan model adsorpsi Langmuir | 93 |
| Gambar 4.15 | Profil voltamogram KHP | 96 |
| Gambar 4.16 | Profil voltamogram Glukosa..... | 97 |
| Gambar 4.17 | Profil voltamogram Asam Benzoat | 99 |
| Gambar 4.18 | Profil voltamogram Hidroquinon | 100 |
| Gambar 4.19 | Profil voltamogram Glisin..... | 101 |
| Gambar 4.20 | Profil voltamogram asam suksinat..... | 102 |

| | | |
|-------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Gambar 4.21 | Plot antara muatan dan variasi konsentrasi KHP dari lapisan tipis TiO_2 sol-gel..... | 104 |
| Gambar 4.22 | Batas linieritas antara muatan dan COD teoritis pada sensor COD yang telah dibuat..... | 106 |
| Gambar 4.23 | Daerah kerja linier untuk penentuan COD pada sensor COD yang telah dibuat..... | 106 |
| Gambar 4.24 | Pengulangan pengukuran Blanko NaNO_3 -0.1M..... | 108 |



DAFTAR LAMPIRAN

| | |
|-----------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Lampiran 1 Voltamogram Pengukuran KHP..... | 123 |
| Lampiran 2 Voltamogram Pengukuran Glukosa..... | 125 |
| Lampiran 3 Voltamogram Pengukuran Asam Benzoat..... | 127 |
| Lampiran 4 Voltamogram Pengukuran Hidroquinon..... | 129 |
| Lampiran 5 Voltamogram Pengukuran Glisin..... | 131 |
| Lampiran 6 Voltamogram Pengukuran Asam Suksinat..... | 134 |
| Lampiran 7 Voltamogram Pengukuran COD..... | 135 |
| Lampiran 8 Perhitungan Ukuran Partikel Kristal dengan Persamaan Scherrer | 137 |
| Lampiran 9a Data BET: Refluks Hidrotermal..... | 137 |
| Lampiran 9b Data BET: Template Triton X-100 | 138 |

BAB I

PENDAHULUAN

1.1 Latar Belakang

TiO₂ terilluminasi adalah satu di antara oksidan yang paling kuat karena tingginya potensial oksidasi dari *hole* yang terbentuk pada pita valensi oleh fotoeksitasi. Karena keaktifan fotokatalisis yang dimiliki, sifat kimia dan stabilitas fotokimia, dan kemampuan oksidasi yang sangat tinggi, TiO₂ menjadi pilihan dari para peneliti untuk mengembangkan berbagai metode yang didasarkan pada fotokatalisis seperti pada disinfeksi bakteri air minum dan degradasi limbah cair. Beberapa catatan riset dalam bidang fotokatalisis telah dilaporkan, dan banyak aspek fundamental yang dilibatkan dalam proses oksidasi fotokatalisis masih menyisakan ketidakjelasan.

Fenomena fotokatalisis pada permukaan TiO₂ telah menarik perhatian para peneliti di seluruh dunia sejak era tahun 1970an. Tonggak popularitasnya bisa dicatat sejak publikasi Fujishima dan Honda (Nature, 1972), yang melaporkan pemecahan air menggunakan pasangan elektroda platina dan TiO₂ (kristal tunggal rutil) hanya dengan input energi dari cahaya tanpa penambahan potensial listrik dari luar¹⁾, bahkan di samping menghasilkan hidrogen juga menghasilkan daya listrik. Dalam kurun waktu lebih dari empat puluh tahun ini telah terakumulasi pemahaman ilmiah lebih baik dan banyak kemajuan dicapai dalam daerah terapannya^{2,3,4)}.

Kemajuan pemahaman dan keterampilan dalam *nanoscience and technology* juga telah berimbas pada kemajuan pemahaman dan arah terapan

fotokatalisis TiO₂ dalam kehidupan sehari-hari. Pengembangan fotokatalis TiO₂ yang memiliki ukuran kristal berskala nanometer (beberapa puluh, bahkan di bawah sepuluh, nanometer) menjadi topik penelitian yang populer dalam dekade terakhir ini⁵⁾. Sejalan dengan itu teknik preparasi dan sintesis TiO₂ nanopartikel merupakan salah satu ide pengembangan yang cukup menarik untuk diteliti. Metode sol-gel merupakan salah satu metode yang sering digunakan dalam preparasi material oksida logam seperti TiO₂⁶⁾.

Metode sol-gel cukup mudah dilakukan dan tidak membutuhkan instrumen rumit selama proses preparasi. Reaksi kimia yang terjadi dapat dilakukan pada fasa larutan sehingga komposisi dari masing-masing material awal yang dipakai hasilnya lebih mudah dikontrol.

Secara umum, metode sol gel terdiri dari dua tahap, yakni transformasi prekursor menjadi material oksida logam dan kalsinasi pada temperatur tinggi sehingga menghasilkan matriks material oksida logam. Dengan fasa kontrol tertentu proses transformasi modifikasi prekursor serta proses kalsinasi memungkinkan terbentuknya material oksida berukuran nanometer, dan selanjutnya diimobilisasikan pada berbagai substrat.

Hasil sintesis setelah kalsinasi ini memerlukan karakterisasi matriks permukaan TiO₂ yang melibatkan instrumentasi dengan daya pengamatan berskala nanometer seperti *Atomic Force Microscopy* telah menjadi pekerjaan yang terus intensif dikembangkan. Era *nanoscience and technology* telah mengungkap beberapa pemahaman lebih baik terhadap proses fotokatalisis dan menuntun ke arah kemampuan fabrikasi fotokatalis dalam skala beberapa

nanometer, dengan berbagai variasinya (*nanostructure, nanosize, nanotube, and nanoporous*) yang mampu meningkatkan kinerja fotokatalis⁷⁻¹⁰).

Sejalan dengan perkembangan ilmu, dampak pengetahuan dan skill *nanoscience and technology* telah meningkatkan gairah baru dan arah pengembangan baru yang sebelumnya tidak dimungkinkan. Penelitian yang dilakukan ini memasukkan pendekatan *nanoscience and technology* dalam melakukan eksplorasi pengembangan dan terapan fotokatalisis TiO₂.

Beberapa matrik TiO₂ yang dimodifikasi dan memiliki ukuran kristal di bawah seratus nanometer (kelompok satuan dan kelompok puluhan nanometer) telah dikembangkan dan diterapkan sebagai film anoda untuk *novel COD (Chemical Oxygen Demand) sensor*¹¹); Dalam rangkaian penelitian ini dipelajari dan dikembangkan film TiO₂ untuk COD sensor yang sangat memerlukan atau hanya dimungkinkan jika ukuran kristal film TiO₂ dalam daerah di bawah 10 nm agar arus cahaya awalnya (dipersyaratkan untuk evaluasi COD) dapat diamati atau diambil datanya dengan baik. Sejalan dengan hal tersebut telah dilakukan studi atau karakterisasi dengan *Atomic Force Microscopy* terhadap matrik TiO₂ yang dikembangkan.

Penelitian yang dilakukan ini meliputi preparasi atau sintesis, karakterisasi dan aplikasi film nanopartikel TiO₂ pada perancangan sistem *Chemical Oxygen Demand (COD) sensor*. Hal ini dimaksudkan untuk mengisi *gap knowledge* dan teknologi yang dikaji dari sederetan pengembangan metode pengukuran COD yang ada dan pernah dipublikasikan.

Pada metode pengukuran COD secara tradisional pendekatannya adalah memperkirakan kebutuhan oksigen melalui degradasi oksidatif dari

senyawa organik yang ada dalam air. Degradasi oksidatif ini dilakukan secara kimia melalui penggunaan bahan pengoksidasi kuat, seperti dikromat atau permanganat. Metode dikromat dalam aplikasinya lebih populer karena kemampuan oksidasi atau degradasi yang lebih tinggi terhadap sejumlah besar jenis polutan organik. Berlangsungnya oksidasi berkaitan dengan jumlah elektron yang ditransfer ke bahan pengoksidasi selama oksidasi kimia. Proses oksidasi atau transfer elektron dikuantifikasi secara tidak langsung dengan pengukuran, misalnya, pengurangan jumlah dikromat selama proses melalui titrasi konvensional atau melalui metode spektrometri.

Pada kenyataannya, metode standar dikromat konvensional mempunyai beberapa kelemahan. Metode ini memerlukan proses refluks 2 jam untuk terjadinya oksidasi sempurna dari bahan organik, menggunakan bahan kimia yang mahal (misalnya Ag_2SO_4), korosif (misalnya H_2SO_4 pekat), dan bahan yang bertoksisitas tinggi (Hg(II) dan Cr(VI)). Yang terakhir secara khusus menjadi perhatian pemerhati lingkungan, dan penggunaan metode pengukuran COD yang melibatkan Cr(VI) sementara ini dibatasi di beberapa negara atau bahkan dilarang pemakaiannya di Jepang¹²⁾.

Disamping itu ada keterbatasan secara praktis, yaitu penentuan COD dengan metode dikromat sulit untuk digabungkan ke dalam sistem on-line, terautomatisasi dan tidak mampu memberikan hasil pengukuran yang kontinu dan pengukuran sesuai waktu (*real time*). Situasi ini kritis untuk aplikasi pada pengujian sampel lingkungan dalam jumlah besar dan dalam kontrol proses industri yaitu diperlukannya perolehan hasil analisis yang cepat dan kontinu.

Pada beberapa tahun terakhir ini, usaha yang besar telah dilakukan untuk mengembangkan metode baru yang cepat dan ramah lingkungan untuk penentuan COD¹³⁾. Semua pengembangan baru ini didasarkan pada elektrokatalitik dan oksidasi fotokatalitik¹²⁾. Walaupun metode oksidasi elektrokatalitik telah menunjukkan banyak keuntungan dibanding dengan metode COD tradisional seperti kecepatan analisis, perolehan sinyal analisis secara langsung dan kemudahan untuk menggabungkan ke sistem monitoring analisis secara *on-line*¹²⁻¹⁴⁾, reliabilitas dari metode baru ini masih jauh dari memuaskan untuk penggunaan secara praktis. Hal ini terutama disebabkan pada kenyataan bahwa metode oksidasi elektrokatalitik tidak mampu mengoksidasi zat organik dalam spektrum yang luas, yang biasa ada sebagai polutan.

Metode lain, yang menjanjikan, adalah melalui pendekatan oksidasi fotokatalitik memanfaatkan partikel TiO₂ sebagai fotokatalis untuk menggantikan bahan pengoksidasi tradisional [misalnya Cr(VI)]. Pada proses ini, perubahan konsentrasi oksigen selama degradasi fotokatalitik diukur sebagai sinyal analitik menggunakan pasangan elektroda pengukur oksigen. Pengurangan O₂ selanjutnya dikorelasikan dengan nilai COD¹¹⁾. Pendekatan degradasi fotokatalitik lebih menjanjikan jika dibandingkan dengan metode degradasi elektrokatalitik karena kemampuan oksidasi yang tinggi dari partikel TiO₂ yang terilluminasi.

Pada aplikasinya, pendekatan tersebut di atas masih memiliki beberapa masalah. Hal ini termasuk rendahnya fraksi terdegradasi, yang merupakan persoalan untuk waktu analisis cepat; kepekaan rendah yang disebabkan oleh

perubahan kecil pada konsentrasi oksigen selama degradasi; terbatasnya pergerakan daerah kerja terutama disebabkan oleh rendahnya kelarutan oksigen dalam air; dan perlunya kontrol ketat suhu percobaan pada saat pengukuran konsentrasi oksigen oleh elektroda oksigen yang sangat terpengaruh pada suhu. Lebih lanjut rendahnya efisiensi degradasi membuat metode tersebut sangat tergantung pada matriksnya, sehingga memerlukan sistem kalibrasi yang rumit untuk mengoreksi pengaruh matriks. Oleh karena COD adalah parameter kesatuan, maka sulit menentukan standar kalibrasi yang sesuai dan berlaku secara umum untuk semua matriks. Metode ini bukan saja tidak nyaman untuk operasional sistem, tetapi juga akan mempengaruhi akurasi dan reproduibilitas. Secara singkat, perbaikan secara signifikan diperlukan sebelum metode ini dapat digunakan secara praktis. Hal ini disadari oleh para peneliti, dimana mereka melaporkan bahwa dengan metode tersebut respon yang dihasilkan tidak cukup peka dan kurang reproduibel¹¹⁾.

Fundamental dari fotoelektrokimia dan fotokatalisis heterogen pada semikonduktor telah didokumentasikan dengan baik¹³⁻¹⁷⁾. Pada studi ini, diusulkan pendekatan yang unik dimana nilai COD dari sampel diukur langsung pada elektroda semikonduktor nanopartikel TiO₂ melalui proses degradasi oksidatif fotoelektrokimia¹⁸⁾. Dengan metode ini, terjadinya proses degradasi bahan organik secara sederhana diukur dengan mengkuantifikasi langsung transfer elektron pada elektroda lapis TiO₂ nanopartikel, selama proses oksidasi fotoelektrokatalitik berlangsung, menggunakan rancangan sistem sensor COD yang unik.

Hubungan kuantitatif yang diusulkan antara sinyal analitik (arus-cahaya) yang diukur dan nilai COD telah terbukti secara eksperimen. Lebih penting lagi adalah pendekatan ini memiliki beberapa keuntungan dibanding dengan kedua pendekatan elektrokatalitik dan pendekatan fotokatalitik untuk menanggulangi banyak masalah yang ada pada teknik pengukuran kebutuhan oksigen. Keuntungan metode fotoelektrokatalitik adalah: 1) metode ini adalah langsung dan mutlak; 2) tidak mempersyaratkan standar untuk kalibrasi; 3) pada prinsipnya metode ini mengukur nilai teoritik COD karena tingginya efisiensi oksidasi dan ketepatan pengukuran muatan; 4) dapat menanggulangi efek matriks dengan memperlakukan sistem fotoelektrokatalitik yang berefektifitas tinggi dan dapat mengoksidasi secara sempurna dalam spektrum yang luas dari senyawa organik dalam sampel air.

1.2. Tujuan Penelitian

Secara keseluruhan tujuan penelitian ini adalah mengkaji sintesis, karakterisasi, dan uji kinerja elektroda fotoelektrokatalitik semikonduktor TiO_2 nanopartikel sebagai dasar pengembangan teknologi sensor COD yang belum pernah ada. Pengukuran COD yang diusulkan ini didasarkan pada sistem fotoelektrokatalitik. Prinsip pengujian degradasi dari bahan organik terlarut dalam sampel air adalah pengukuran langsung transfer elektron secara kuantitatif pada elektroda berlapis tipis TiO_2 nanopartikel, selama proses degradasi senyawa organik dalam sel berlangsung.

1.3. Perumusan Masalah

Masalah pokok yang perlu di atasi dalam penelitian ini adalah penyiapan atau fabrikasi lapisan tipis TiO_2 berukuran nanometer di atas penyangga bahan penghantar listrik dan transparan (foto anoda film TiO_2), karakterisasi elektroda, dan konstruksi sel fotoelektrokimia untuk kuantifikasi.

Beberapa langkah penting tersebut meliputi:

1. Pengaturan laju hidrolisis prekursor organik dan kesesuaian *network* (polihidroksi titanium hidroksida) akan mengarahkan ke pembentukan produk dengan ukuran kristal dan agregat yang berukuran nano dengan porositas yang baik. Asumsinya adalah dengan lambatnya laju hidrolisis akan memberikan waktu yang cukup untuk (a) butiran TiO_2 dengan ukuran sekecil mungkin untuk berinteraksi dan melekat pada penyangganya, (b) menahan laju tumbuhnya butiran TiO_2 sekecil mungkin tadi menjadi partikel besar (pada tahap ini bisa dilakukan alterasi fisik, seperti sonikasi). Langkah tersebut sangat memerlukan perhatian, karena akan menentukan apakah ukuran kristal dan agregat dengan ukuran yang diinginkan akan tercapai atau tidak.
2. Karakterisasi dari produk kristal yang mencerminkan bukti keberadaannya dalam ukuran nano, baik langsung maupun tidak langsung menjadi hal penting, karena proses preparasi membutuhkan *feed back* langsung untuk perbaikan produknya. Karakterisasi dilakukan dengan metoda XRD (untuk identifikasi kristal, ukuran kristal), AFM (untuk topografi, morfologi, ketebalan film, ukuran butir dan agregat), munculnya arus-cahaya awal dan uji aktivitas fotokatalisis.

3. Aktivitas fotokatalitik diuji dengan kinerja sel dan tampilan arus-cahaya senyawa yang diamati. Data yang diperoleh dapat dimasukkan ke dalam persamaan Faraday untuk selanjutnya nilai COD dapat dihitung.

1.4. Ruang Lingkup Disertasi

Lingkup disertasi ini adalah mengembangkan sistem sensor COD berbasis fotoelektrokatalitik menggunakan elektroda berlapis tipis partikel TiO_2 berukuran nano.

Secara umum, proses fotokatalisis secara keseluruhan melibatkan tiga proses utama:

- (i) Proses larutan: melibatkan transpor reaktan dan produk ke atau dari permukaan elektroda. Dalam media air, proses ini ditentukan oleh sifat zat terlarut, terutama dihubungkan ke sifat fisik dari senyawa seperti ukuran molekul, status muatan, hidrofobisitas, koefisien difusi, dll. Proses ini dihubungkan ke proses antarmuka dan akan menjadi proses dominan untuk proses fotokatalitik di bawah kondisi eksperimen tertentu.
- (ii) Proses antarmuka: melibatkan interaksi antara cahaya dan semikonduktor, interaksi fotohole/fotoelektron dengan gugus permukaan semikonduktor, interaksi antara semikonduktor dan reaktan/produk, rekombinasi pembawa muatan, dan proses transfer muatan. Proses ini ditentukan oleh sifat alamiah dari semikonduktor dan reaktan dan dalam beberapa hal dipengaruhi oleh kondisi eksperimental baik pada permukaan elektroda dan senyawa dalam

larutan, dan akan berpengaruh besar pada proses adsorpsi pada antarmuka. Sebagai tambahan, proses ini dapat dipengaruhi oleh proses larutan dan proses fisik semikonduktor.

- (iii) Proses fisik semikonduktor: melibatkan migrasi, pemisahan, rekombinasi dari fotoelektron dan fotohole di dalam matrik semikonduktor. Proses ini utamanya ditentukan oleh sifat fisik dari semikonduktor (misalnya: daya hantar listrik, struktur kristal, bandgap/band struktur dan ukuran partikel), tetapi dapat juga dipengaruhi oleh proses antarmuka dan kondisi percobaan (misalnya: pemberian potensial bias).

Uraian ini menjelaskan bahwa dua tipe informasi diperlukan untuk memahami secara penuh proses di atas. Pertama adalah dalam hubungan dengan sifat alamiah dari semikonduktor dan kedua adalah perhatian terhadap sifat alamiah dari reaktan. Jelas bahwa proses fotokatalitik secara keseluruhan melibatkan tiga proses di atas secara integrasi, yang membuat sangat sulit untuk melakukan studi secara terpisah satu dari lainnya. Kompleksitas dari sistem membuat metode penelitian secara tradisional untuk mendapatkan informasi proses fotokatalitik yang berlangsung menjadi sangat terbatas. Untuk mengantisipasi keterbatasan ini dan untuk mencapai tujuan penelitian ini dikembangkan metodologi fotoelektrokatalitik yang melibatkan penggunaan elektroda nanopartikel TiO_2 .

Secara umum untuk menjelaskan pencapaian tujuan ini maka disusun secara rinci sistematika penulisan disertai sbb:

BAB I PENDAHULUAN, berisi konsep dasar dari studi ini (latar belakang, perumusan masalah, tujuan penelitian dan lingkup dari disertasi ini) dan kendala-kendala selama penelitian.

BAB II TINJAUAN PUSTAKA, berisi kajian-kajian yang mendasari tentang instrumentasi utama dalam karakterisasi, fotokatalis dan fotoelektrokatalis berupa tinjauan fotokatalis pada permukaan TiO_2 , semikonduktor bulk dan nanopartikel, mekanisme umum fotokatalis TiO_2 , kinetika degradasi fotokatalitik TiO_2 , sistem fotoelektrokatalitik, preparasi dan karakterisasi dengan AFM, XRD dan BET dari fotokatalis TiO_2 , pengukuran COD dengan metode standar dan metode fotoelektrokatalisis.

BAB III METODE PENELITIAN, menguraikan tentang bahan, alat dan prosedur percobaan yang digunakan pada studi ini, yang berkaitan dengan sintesis, immobilisasi, karakterisasi, fabrikasi dan uji kinerja elektroda nanopartikel TiO_2 .

BAB IV HASIL DAN PEMBAHASAN, berisi tentang pembahasan-pembahasan yang difokuskan pada pendekatan konseptual pengukuran COD, sintesis dan immobilisasi TiO_2 , karakterisasi elektroda dengan (AFM, XRD, BET, Spektrofotometer UV-Vis, pengukuran secara fotoelektrokimia, pembangkitan arus-cahaya, optimasi arus-cahaya, respon antara arus-cahaya dan potensial, pengukuran arus-cahaya dan muatan (Q) dan operasi analisis. Dalam penelitian ini telah dipilih glukosa sebagai senyawa model untuk mewakili adsorbat lemah dan KHP dipilih sebagai senyawa model untuk mewakili adsorbat kuat serta beberapa senyawa lainnya seperti hidroquinon, glisin, asam benzoat dan asam suksinat. Kinerja sensor COD yang telah difabrikasi,

perhitungan nilai COD teoritis, pengujian nilai COD terhadap sampel sintesis, juga didiskusikan dalam bab ini.

BAB V KESIMPULAN, berisi tentang rangkuman menyeluruh dari berbagai aspek pembahasan dan kesimpulan umum maupun khusus.

1.5. Kendala Penelitian

Beberapa catatan penting yang menjadi kendala selama pelaksanaan penelitian ini adalah:

1. Kesulitan fabrikasi elektroda *inner wall column glass tube* sebagai upaya preparasi elektroda konduktif gelas dan berfungsi langsung sebagai sel elektrokimia. Persiapan konduktif gelas digunakan prekursor SnCl_2 yang didoping dengan Sb. Perlakuan ini menggunakan berbagai metode pelapisan antara lain: *dip-coating*, *rotary cylindrical system*, mulai dari putaran manual, 500-6000 rpm menuai kegagalan dalam preparasi ini dengan capaian hambatan arus minimum hingga 100 k Ω .
2. Hasil fabrikasi no.1 di atas dicobakan dengan lapisan TiO_2 sol-gel dengan mengukur aktivitas fotokatalitik dan produksi arus-cahaya dengan menggunakan potensiostat versa stat II, dengan perolehan data yang tidak stabil dan tidak beraturan.
3. Catatan penting 1 dan 2 di atas telah menyita waktu 1 tahun pertama dalam periode riset. Selanjutnya untuk konduktif gelas diatasi dengan menggunakan gelas ITO (*indium tin oxide*) yang ada di pasaran.

4. Perancangan reaktor dan sistem sel telah dilakukan sekitar 10 buah sel dengan berbagai desain dan kekurangan masing-masing sel yang dimilikinya.



BAB II

TINJAUAN PUSTAKA

2.1. Fotokatalisis pada Permukaan TiO₂

Interaksi antara sinar dan semikonduktor mempunyai aplikasi yang sangat luas. Salah satu di antaranya adalah pemanfaatan untuk reaksi oksidasi fotokatalisis dalam pengolahan limbah. Telah banyak dilaporkan studi degradasi berbagai zat organik yang dilakukan secara fotokatalisis menggunakan TiO₂. Studi seperti itu pada umumnya melakukan upaya degradasi fotokatalitik dari bahan organik menggunakan sistem suspensi partikel TiO₂ dalam fasa cair. Studi lebih lanjut, sebagai respon atas kelemahan sistem suspensi, melibatkan pemakaian film TiO₂ yang diimobilisasikan pada berbagai substrat.

Lebih dari dua dekade yang lalu komunitas peneliti memperlihatkan ketertarikan yang sangat besar secara *scientific* dan *engineering* pada aplikasi fotokatalisis semikonduktor¹³⁻¹⁷. Kemampuan komunitas peneliti dalam penyiapan atau fabrikasi nanopartikel TiO₂ baik dalam sistem katalis serbuk atau lapisan terimmobilisasi telah menambah kemajuan ke arah realisasi aplikasi teknologi ini. Secara khusus patut dicatat adalah kemampuan menyediakan sistem katalis terimmobilisasi yang mempunyai stabilitas secara kimia/fotokimia dan reaktivitas fotokatalisis yang sangat baik, serta mempunyai spektrum kemampuan olah berbagai jenis senyawa organik¹⁴.

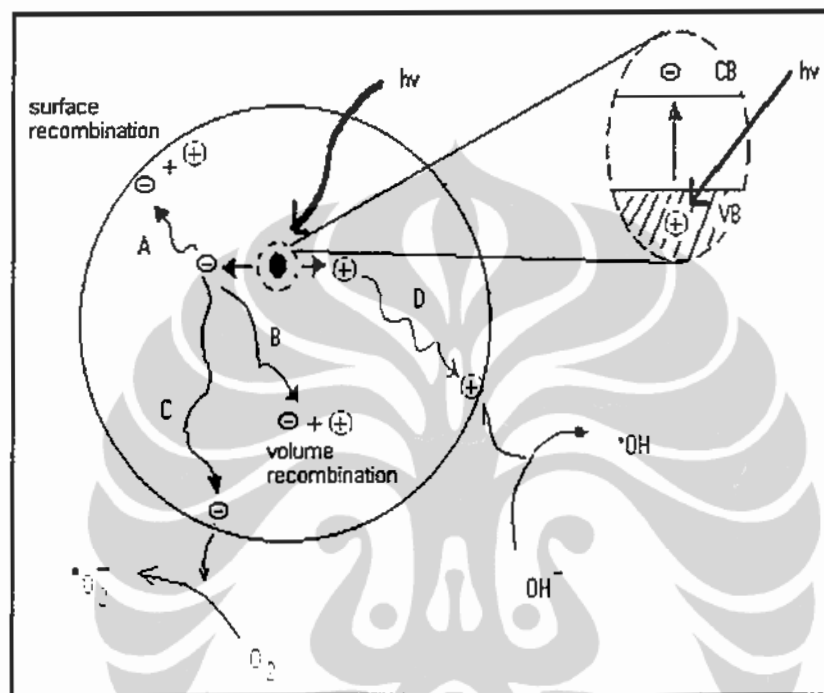
Fujishima dan Honda (1972), melaporkan produksi H₂ dari air dan arus listrik jika fotoanoda berupa kristal tunggal TiO₂ dikenai sinar dengan panjang

gelombang < 415 nm. Fenomena fotokatalisis pada permukaan oksida logam, TiO₂ khususnya, banyak menarik perhatian para peneliti di seluruh dunia dalam bidang diversifikasi energi, sintesis senyawa organik, pengolahan air dan udara, dan pengembangan material baru yang bersifat khusus^{1,15}).

Secara umum, fenomena fotokatalisis pada permukaan TiO₂ dapat difahami dengan penjelasan sederhana berikut ini (lihat Gambar 2.1, untuk ilustrasi). Jika TiO₂ (suatu semikonduktor) dikenai cahaya ($h\nu$) dengan energi yang sesuai, maka elektron (e^-) pada pita valensi akan mengabsorpsi energi foton tersebut dan pindah ke tingkat energi yang lebih tinggi yaitu pada pita konduksi. Sebagai konsekuensinya akan meninggalkan lubang positif ($hole^+$, disingkat sebagai h^+) pada pita valensi. Sebagian besar pasangan e^- dan h^+ ini akan berekombinasi kembali, baik di permukaan (jalur A) atau di dalam bulk partikel (jalur B). Sementara itu sebagian pasangan e^- dan h^+ dapat bertahan sampai pada permukaan TiO₂ (jalur C dan D), dimana h^+ dapat menginisiasi reaksi oksidasi dan di lain pihak e^- akan menginisiasi reaksi reduksi zat kimia yang ada di sekitar permukaan TiO₂¹⁶).

Pada prinsipnya reaksi oksidasi pada permukaan semikonduktor dapat berlangsung melalui donasi elektron dari substrat ke h^+ (meninggalkan radikal pada substrat yang akan menginisiasi reaksi berantai), maupun secara tidak langsung melalui pembentukan radikal hidroksil ($^{\bullet}OH$) yang merupakan spesi oksidator kuat. Radikal hidroksil adalah spesi pengoksidasi kuat, pada pH = 1, memiliki potensial redoks sebesar 2,8 Volt (relatif terhadap elektroda hidrogen Nernst). Potensial sebesar ini cukup kuat untuk mengoksidasi kebanyakan zat organik menjadi air, asam mineral dan karbon dioksida. Untuk titanium dioksida

yang mempunyai celah energi (*Energy gap*, disingkat E_g) sebesar 3,2 eV dapat diaktifkan dengan sinar UV (yang berenergi rendah, panjang gelombang sekitar 380 nm) dan menghasilkan spesi pengoksidasi pada permukaannya^{17,18}.



Gambar 2.1. Ilustrasi skematis proses fotoeksitasi dan de-eksitasi pada suatu semikonduktor¹⁸.

2.2. Semikonduktor TiO_2 Bulk dan Nanopartikel

Semikonduktor TiO_2 bulk dan nanopartikel keduanya dibuat dari bahan yang sama. Ukuran partikel dari bahan membedakan semikonduktor nanopartikel dari bulk semikonduktor TiO_2 . Semikonduktor nanopartikel terdiri dari partikel TiO_2 yang berukuran sangat kecil. Karena ukuran partikelnya yang sangat kecil menjadikan semikonduktor tipe ini mempunyai banyak sifat-sifat khusus. Semikonduktor TiO_2 dengan partikel berukuran nano ini mempunyai luas permukaan yang sangat besar, dan yang lebih penting adalah, sifat

elektroniknya pada larutan/interface partikel berbeda secara nyata dari kebanyakan semikonduktor tipe bulk¹⁹⁾.

Merujuk pada perbedaan *Fermi Level* antara semikonduktor dan medium cair, pembawa muatan utama dari semikonduktor dipindahkan ke permukaan dan pembawa muatan yang kecil dipindahkan ke bagian dalam dari semikonduktor. Lapisan muatan kosong disebut lapisan deplesi dan di antara lapisan ini *inner electric field* (medan listrik) terbentuk. Perbedaan potensial antara permukaan dan bagian dalam semikonduktor dikenal sebagai *band bending*. Ketika terjadi kelebihan elektron dan hole dalam daerah muatan kosong, mereka akan pindah sesuai dengan arah dari medan listrik. Sebagai hasil, *inner electric field* memisahkan elektron yang dihasilkan foton dari hole dengan membawa mereka dalam arah yang berbeda. Pemisahan ini selanjutnya meningkatkan *lifetime* dari fotoelektron dan fotohole yang dihasilkan selama iluminasi semikonduktor bulk²⁰⁾.

Skenario ini sangat berbeda untuk semikonduktor yang dibentuk dengan partikel kecil (partikel semikonduktor). Perbedaan dalam sifat elektronik antara semikonduktor bulk dan semikonduktor nanopartikel dapat dijelaskan dengan distribusi potensial pada sisi antarmuka semikonduktor²¹⁾. Hal ini menarik untuk bisa dikaji lebih tajam dalam eksperimen.

2.2.1. Mekanisme Umum Fotokatalisis Semikonduktor

Mekanisme dari oksidasi fotokatalitik senyawa organik pada elektroda partikel semikonduktor melibatkan proses yang bertingkat. Hal ini termasuk dimulai dari interaksi foton dengan semikonduktor yang disertai dengan

pemisahan atau pembentukan pasangan elektron dan hole, yang akan bergerak ke permukaan partikel. Mekanisme reaksi pada sisi larutan dari semikonduktor/antarmuka larutan tergantung pada senyawa organik yang terlibat. Didasarkan pada pengukuran laser *flash* fotolisis, mekanisme umum dan karakteristik waktu dari berbagai tahap yang terlibat dalam fotokatalisis heterogen telah dilaporkan²⁰⁻²²). Tabel 2.1 menampilkan garis besar tahap-tahap dan karakteristik waktu tersebut. Menurut mekanisme umum, efisiensi kuantum fotokatalisis secara keseluruhan dikontrol oleh dua faktor kritis. Yang pertama adalah kompetisi antara rekombinasi dari pembawa muatan (fotoelektron dan fotohole), dan yang kedua adalah kompetisi antara rekombinasi dari pembawa muatan dan transfer muatan antarmuka. Aksi yang dapat meningkatkan *lifetime* dari pembawa muatan atau transfer muatan antar muka akan memberikan keuntungan pada proses fotokatalitik secara keseluruhan²³⁻²⁵).

Tabel 2.1 Mekanisme umum fotokatalisis semikonduktor TiO₂

| Proses Primer | Waktu |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Penghasil pembawa muatan $\text{TiO}_2 + h\nu \rightarrow h_{vb}^+ + e_{cb}^-$ | Cepat (fs) |
| Penangkapan pembawa muatan $h_{vb}^+ + >\text{Ti}^{\text{IV}}\text{OH} \rightarrow \{\text{Ti}^{\text{IV}}\text{OH}^{\text{o}+}\}^+$ $e_{cb}^- + >\text{Ti}^{\text{IV}}\text{OH} \rightarrow \{\text{Ti}^{\text{III}}\text{OH}\}$ | Cepat (10ns) Penangkapan permukaan (100ps) kesetimbangan dinamik Penangkapan dalam (10ns) irreversible |
| $e_{cb}^- + >\text{Ti}^{\text{III}}$ | |
| Rekombinasi pembawa muatan $e_{cb}^- + \{\text{Ti}^{\text{IV}}\text{OH}^{\text{o}+}\}^+ \rightarrow >\text{Ti}^{\text{IV}}\text{OH}$ $h_{vb}^+ + \{\text{Ti}^{\text{III}}\text{OH}\} \rightarrow >\text{Ti}^{\text{IV}}\text{OH}$ | Lambat (100ns) Cepat (10ns) |
| Transfer muatan antar permukaan $\{\text{Ti}^{\text{IV}}\text{OH}^{\text{o}+}\}^+ + \text{Red} \rightarrow >\text{Ti}^{\text{IV}}\text{OH} + \text{Red}^{\text{o}+}$ $\{\text{Ti}^{\text{III}}\text{OH}\} + \text{O}_x \rightarrow >\text{Ti}^{\text{IV}}\text{OH} + \text{O}_x^{\text{e}-}$ | Lambat (100ns) Sangat lambat (ms) |

Berbagai usaha telah dilakukan untuk memperbaiki reaktivitas fotokatalitik dari fotokatalis TiO_2 . Misalnya, TiO_2 didoping dengan logam transisi untuk meningkatkan *lifetime* dari fotoelektron dan fotohole. Bertambahnya kuantum efisiensi dalam reduksi fotokatalitik dari N_2 dan metil viologen telah ditunjukkan dengan menggunakan penambahan Fe(III) pada TiO_2 yang menghalangi rekombinasi elektron-hole.

Akan tetapi, dalam kasus degradasi fenol, penambahan Fe(III) pada TiO_2 menunjukkan sedikit pengaruh pada efisiensi fotokatalitiknya. Telah dilaporkan bahwa doping TiO_2 dengan kation yang bervalensi lebih tinggi dari Ti(IV) menghasilkan penguatan fotoreaktivitas, sementara doping dengan kation bervalensi tiga dan empat pada kenyataannya mengganggu fotoreaktivitas dari TiO_2 . Perlakuan permukaan dengan beberapa ion anorganik telah dilaporkan untuk memperkuat fotoreaktivitas TiO_2 ²⁶⁻²⁸.

Perlakuan panas pada katalis oksida adalah teknik yang rutin untuk merubah sifat permukaan katalis dengan harapan untuk memperbaiki reaktivitas katalitik. Beberapa cara perlakuan panas fotokatalis TiO_2 telah dilaporkan menjadi efektif dalam perbaikan aktifitas fotokatalitik. Telah diketahui secara luas bahwa ukuran partikel, luas permukaan, kristalinitas dan bentuk kristal dari nanopartikel TiO_2 dapat diubah selama proses perlakuan panas dan dapat diarahkan untuk meningkatkan proses fotokatalitik.

Akan tetapi, secara praktis, sulit merubah salah satu dari parameter ini tanpa merubah yang lainnya. Seringkali sulit mengidentifikasi apakah perubahan reaktivitas fotokatalitik secara keseluruhan disebabkan oleh perubahan parameter spesifik. Oleh karena itu, pada saat ini, masih

merupakan tantangan untuk menghubungkan secara kuantitatif reaktivitas fotokatalitik dengan variasi berbagai parameter.

Kompleksitas proses degradasi fotokatalitik dan kurangnya kriteria pengujian yang konsisten, menyebabkan samarnya korelasi kuantitatif antara aktifitas fotokatalitik dan parameter fotokatalis yang telah dijelaskan dalam berbagai laporan. Sebagai konsekuensinya, kesimpulan dari laporan-laporan tersebut hanya cocok diterapkan pada kondisi spesifik dan tidak dapat digunakan sebagai petunjuk umum untuk perlakuan selain dari yang dilaporkan²⁹⁻³¹⁾.

TiO₂ biasanya berada dalam tiga struktur kristal yaitu: rutil, brukit dan anatase. Dari ketiga bentuk ini, brukit adalah bentuk yang paling tidak stabil dan sangat sulit untuk mengisolasi keberadaannya. Karenanya brukit jarang digunakan dalam studi fotokatalitik. Kebanyakan studi dalam fotokatalisis TiO₂ dilakukan dengan menggunakan bentuk anatase murni atau bentuk rutil murni atau campuran keduanya sebagai fotokatalis. Sering bentuk anatase dari TiO₂ dilaporkan lebih aktif secara fotokatalitik daripada bentuk rutil.

Sangat menarik bahwa Degussa P25, katalis TiO₂ komersial mengandung campuran bentuk kristal rutil dan anatase, merupakan fotokatalis yang sangat luas digunakan, dan telah dibuktikan sebagai fotokatalis yang paling baik karena luasnya polutan organik yang dapat didegradasi. Sayangnya informasi preparasi dan mekanisme yang berkaitan dengan penyediaan fotokatalis ini masih belum dilaporkan dengan jelas^{32,33)}.

2.2.2. Kinetika Degradasi Fotokatalitik TiO₂

Kuantum efisiensi dalam proses fotokatalisis adalah satu faktor paling kritis yang menentukan apakah teknik fotokatalitik akan menjadi sesuatu teknik yang signifikan secara praktis. Pada intensitas cahaya tertentu, kinetika degradasi fotokatalitik dari bahan organik langsung berhubungan dengan efisiensi pemakaian cahaya. Studi kinetika merupakan hal terpenting untuk mendesain reaktor degradasi fotokatalitik dan dapat digunakan untuk pemahaman proses degradasi fotokatalitik, optimasi fotokatalis, dan efisiensi pemakaian cahaya^{34,35}.

Pendekatan tradisional pada studi kinetika menggunakan sistem suspensi partikel TiO₂ atau sistem fotokatalis TiO₂ terimobilisasi adalah memonitor perubahan konsentrasi dari senyawa organik dalam larutan "bulk". Dalam beberapa kasus, kinetika secara makroskopik dari degradasi fotokatalitik senyawa organik mengikuti persamaan kinetik Langmuir-Hinshelwood^{36,37}.

Perilaku kinetika jenis ini selalu diambil sebagai gambaran kinetik yang mengikuti model Langmuir-Hinshelwood. Model ini mengasumsikan bahwa: (i) pada kesetimbangan jumlah dari bagian adsorpsi permukaan adalah tertentu (*fixed*); (ii) hanya satu substrat yang dapat terikat pada setiap sisi permukaan; (iii) panas adsorpsi oleh substrat adalah identik untuk masing-masing sisi dan berdiri sendiri pada jangkauan permukaan (*surface coverage*); (iv) tidak ada interaksi antara spesies terserap yang berdekatan; (v) kecepatan adsorpsi permukaan lebih besar dari pada kecepatan reaksi kimia selanjutnya; dan (vi)

tidak ada blok irreversibel dari sisi aktif oleh ikatan ke produk atau terjadi intermediat^{38,39}.

Kejenuhan kecepatan reaksi yang mengarah ke konsentrasi reaktan biasanya diambil sebagai indikasi dari kejenuhan adsorpsi dari reaktan. Walaupun kinetika degradasi fotokatalitik makroskopik dari sejumlah senyawa organik dapat dijelaskan oleh hukum kecepatan tipe Langmuir-Hinselwood, yang mengarahkan kepada kinetika makroskopik, tipe ini tidak dapat semata-mata ditandai pada adsorpsi reaktan. Sebagai kenyataan, dikemukakan bahwa banyak perbedaan jenis mekanisme reaksi dapat mengarahkan persamaan kinetik tipe ini.

Pada kasus jenis ini, parameter kinetik yang dijabarkan mewakili proses perbedaan secara fundamental dibanding dengan proses yang diasumsikan dalam model Langmuir-Hinshelwood. Perbedaan ini juga telah ditemukan antara realitas dan yang diharapkan dari model sederhana. Hal ini termasuk di dalamnya perbedaan yang besar antara konstanta kesetimbangan adsorpsi yang diekstrak dari pengukuran kinetika fotokatalitik dan konstanta kesetimbangan adsorpsi aktual yang diukur dalam percobaan adsorpsi dalam keadaan gelap. Sebagai tambahan, hubungan yang kurang baik antara kecepatan reaksi fotokatalitik dan jangkauan adsorpsi permukaan oleh reaktan telah dilaporkan^{40,41}. Laporan ini menjelaskan keterlibatan konstanta adsorpsi kesetimbangan yang bervariasi diubah di bawah iluminasi.

Dengan mengacu pada isu yang terakhir, telah ditunjukkan korelasi kurang baik antara kecepatan oksidasi fotokatalitik dan jangkauan permukaan senyawa organik ke heterogenitas adsorpsi permukaan. Hal ini dibantah

dengan perbedaan spesies adsorpsi permukaan yang terbentuk pada permukaan TiO_2 dan masing-masing memiliki perbedaan reaktivitas fotokatalitik. Sehingga memberikan mekanisme operasional untuk reaksi yang terjadi dalam medium heterogen ke Langmuir-Hinshelwood (L-H) atau walaupun pada model Eley-Rideal (ER), yang didasarkan pada pengamatan kinetika secara terpisah, masih dalam pertanyaan^{42,43}).

Telah dijelaskan bahwa penyerapan reaktan memainkan peran penting dalam proses reaksi fotokatalitik secara keseluruhan. Akan tetapi, dalam pertimbangan luas permukaan yang besar dari nanopartikel TiO_2 , heterogenitas permukaan dan pengaruh struktural tidak dapat dihindarkan. Untuk adsorbat kuat pada khususnya, memperlihatkan lebih dari satu tipe dari terbentuknya kompleks pada permukaan. Hal ini dapat dikonfirmasi dengan teknik FTIR secara in situ yang membedakan kompleks permukaan dari adsorbat kuat tertentu. Metode ini dapat memperlihatkan keberadaan reaktan pada permukaan TiO_2 . Masing-masing reaktan memiliki reaktivitas transfer muatan antara muka yang spesifik dan memberikan perbedaan kompleksitas degradasi fotokatalitik senyawa organik⁴⁴⁻⁴⁷).

2.3.Sistem Fotoelektrokatalitik

Degradasi fotokatalitik senyawa organik dalam sistem serbuk telah ditunjukkan mempunyai banyak masalah dalam penerapannya yang serius seperti kesulitan dalam *recycling* fotokatalis TiO_2 nanopartikel, perlunya menghilangkan O_2 dan kuantum efisiensi yang rendah yang dihasilkan dari kinetika reduksi O_2 yang lambat. Immobilisasi dari partikel TiO_2 dapat

mengatasi masalah yang menyangkut *recycling* fotokatalis, tetapi masalah lain masih disisakan. Hal ini termasuk kompleksitas yang disebabkan oleh reduksi oksigen, kesulitan dalam menentukan konsentrasi substrat secara cepat (khususnya untuk adsorbat kuat), kesulitan dalam mengontrol kondisi eksperimen yang diharapkan dan prosedur yang rumit dalam perolehan data kinetik^{48,49}). Sebagai tambahan, kecepatan reaksi fotokatalitik biasanya ditunjukkan oleh kehilangan reaktan organik, akan tetapi, jumlah elektron yang dipersyaratkan dapat berbeda untuk fotodegradasi dari senyawa organik.

Immobilisasi nanopartikel TiO_2 pada substrat konduktif gelas membentuk elektroda lapis TiO_2 nanopartikel atau elektroda semikonduktor nanopartikel. Pendekatan ini pertama kali diperkenalkan oleh Gratzel dan telah digunakan secara luas dalam *dye sensitised solar cells*²⁰). Elektroda semikonduktor tipe ini berbeda dari elektroda semikonduktor bulk, dalam hal ini lebih disukai semikonduktor partikel kecil. Elektroda jenis ini telah digunakan dalam oksidasi fotokatalitik senyawa organik. Hal ini telah dibuktikan bahwa potensial bias yang diberikan dapat menekan secara signifikan rekombinasi fotoelektron-hole dan membuat ketergantungan oksidasi fotokatalitik secara keseluruhan pada oksigen tidak signifikan. Sepanjang yang diketahui, perhatian besar dari pemberian potensial bias dapat memperbaiki efisiensi fotokatalitik^{50,51}).

Sebagaimana yang disebutkan sebelumnya, elektroda berlapis TiO_2 nanopartikel dapat diperlakukan sebagai elektroda semikonduktor partikel dan degradasi fotokatalitik dari senyawa organik pada elektroda tipe ini menggabungkan langkah-langkah umum sebagai degradasi fotokatalitik pada

partikel TiO_2 . Hal ini berarti bahwa hasil yang diperoleh dari studi fotoelektrokimia pada elektroda partikel TiO_2 diharapkan dapat memberikan informasi berguna untuk memahami proses degradasi fotokatalitik yang terjadi pada fotokatalis partikel TiO_2 dan fotokatalis TiO_2 terimmobilisasi.

Sementara itu, degradasi fotoelektrokatalitik, studi kinetika fotokatalitik dan termodinamika senyawa organik dilakukan dengan teknik fotoelektrokimia mempunyai banyak keuntungan dibanding dengan metode tradisional. Pertama, pemisahan dari oksidasi setengah reaksi (yang terjadi pada elektroda kerja) dari reduksi setengah reaksi (yang terjadi pada elektroda bantu) membuat proses fotokatalitik tergantung pada reduksi oksigen. Hal ini membuat sistemnya sangat besar kemungkinannya untuk disederhanakan dan memungkinkan studi proses oksidasi fotokatalitik tanpa mempengaruhi reaksi setengah reduksi dan kinetika reaksi reduksi. Kedua, metode tersebut cukup sederhana, cepat dalam metode *in situ*, yang mampu memberikan informasi kinetik secara instan. Ketiga, kondisi/parameter eksperimen yang diharapkan dapat dicapai dengan mudah dengan metode fotoelektrokatalitik ini dan spektrum yang luas dari senyawa organik dapat dilakukan studi di bawah kondisi yang dapat dibandingkan, yang membuat evaluasi sistematis dari kemungkinan proses fotokatalitik. Terakhir, arus-cahaya sebagai ekspresi dari kecepatan oksidasi fotokatalitik mempunyai pengertian fisik yang jelas selama hal itu menunjukkan langsung kinetika terperangkapnya fotohole oleh substrat organik pada permukaan di bawah potensial bias yang cukup^{52,53, 61-65}.

Sebagai kesimpulan, dapat dipercaya bahwa adopsi metode fotoelektrokimia untuk studi oksidasi fotokatalitik senyawa organik pada

permukaan semikonduktor partikel dapat menawarkan keuntungan yang signifikan dibanding dengan metode tradisional untuk memperoleh informasi kinetik yang baru.

2.4. Preparasi dan Karakterisasi dari Fotokatalisis TiO₂

Kebanyakan bahan semikonduktor yang digunakan untuk studi fotokatalisis adalah logam oksida, seperti TiO₂, WO₃, ZnO, CdO dan In₂O₃, dan logam *chalcogenides* seperti CdS, CdSe, MoS₂ dan WS₂. Di antara fotokatalisis ini, TiO₂ memperoleh perhatian paling besar disebabkan oleh karena stabilitas kimia/fotokimia yang sangat baik, tidak toksik, kemampuan oksidasi dan aktivitas fotokatalisis yang sangat baik oleh karena luasnya area senyawa organik yang dapat diperlakukan⁶⁶⁻⁶⁸). Bagian ini akan mereview metode yang digunakan untuk preparasi dan karakterisasi fotokatalis TiO₂.

2.4.1 Sintesis Koloid TiO₂

TiO₂ dapat disintesis melalui beberapa metode termasuk di dalamnya (i) kondensasi di bawah gas inert; (ii) sintesis nyala dengan oksidasi TiCl₄; (iii) sintesis oksidasi hidrotermal dari logam Ti dan (iv) pengendapan hidrolitik dari titanium alkoksida atau garam titanium (metode sol-gel). Ketertarikan secara khusus pada pendekatan sol-gel selama ini adalah karena memungkinkan mengatur komposisi dan mikrostrukturnya melalui kontrol prekursor kimianya dan kondisi proses. Proses sol-gel juga menjanjikan homogenitas kimiawi yang sangat baik dan kemungkinannya menghasilkan struktur metastabil yang unik

pada suhu reaksi yang rendah^{69,70}). Pada studi ini metode sol gel diadopsi untuk sintesis koloid TiO₂.

2.4.2 Imobilisasi TiO₂

Ada dua metode yang digunakan untuk mempersiapkan bahan imobilisasi TiO₂ yaitu metode kering dan metode basah. Metode kering termasuk deposisi uap kimiawi, *sputtering*, dll, dan metode basah termasuk sol-gel, lapisan *Langmuir-Blotgett*, *self-assembled monolayer* dan deposisi fasa cair. Di antara metode ini, metode sol-gel telah digunakan secara luas karena kesederhanaannya dalam peralatan, biaya murah dan secara khusus mudah untuk mengatur sifat fisika dari TiO₂^{71,72}).

Substrat yang bervariasi untuk immobilisasi partikel TiO₂ telah dilaporkan. Hal ini termasuk di dalamnya penyangga non konduktif (misalnya: gelas preparat, silika, dll) dan substrat konduktif (misalnya: gelas ITO, logam Ti dan logam lainnya). Substrat non-konduktif tidak cocok untuk studi ini sebab aplikasi teknik elektrokimia mempersyaratkan substrat konduktif.

Di antara substrat konduktif yang dapat digunakan, substrat Ti kelihatannya menjadi pilihan yang baik. Tetapi karena lapisan TiO₂ yang kompak *high-resistance* tidak dapat dihindari pembentukannya pada permukaan Ti akan memberikan respon fotoelektrokimia yang rumit, hal ini tidak cocok untuk tujuan riset ini. Logam tertentu misalnya Ti, Ni, Au, Pt mempunyai aktifitas elektrokatalitik yang baik oleh karena oksidasi air, reduksi air dan reduksi oksigen. Jika lapisan TiO₂ porous diimmobilisasi pada logam tersebut, proses elektrokimia murni terjadi pada *bare sites*. Respon arus akan

dijumlahkan dari perolehan arus proses fotokatalitik dan proses elektrokimia murni, membuat komplikasi sistem tersebut. Karenanya logam tersebut tidak cocok sebagai substrat untuk studi ini.

Gelas ITO atau pun gelas konduktif adalah substrat yang baik untuk studi ini karena *overpotential* yang tinggi untuk oksidasi/reduksi air dan reduksi oksigen, menghasilkan arus yang dapat diabaikan dari proses elektrokimia murni. Secara umum, ada dua metode dalam penggunaan yang luas untuk immobilisasi TiO_2 nanopartikel pada konduktif gelas. Salah satu diantaranya lapisan dari pasta nanopartikel TiO_2 , yang lain adalah *dip-coating*. Keduanya cocok untuk fabrikasi lapisan tipis. Dalam riset ini digunakan konduktif gelas ITO, yang digunakan sebagai substrat pelapisan TiO_2 nanopartikel⁷³⁻⁷⁴).

2.4.3 Karakterisasi

Banyak parameter fisika mempengaruhi tampilan fotokatalis TiO_2 ⁷⁵⁻⁷⁷). Hal ini termasuk struktur kristal (anatase atau rutil), ukuran partikel, kristalinitas, porositas, luas permukaan, dan gugus permukaan hidroksil. Umumnya sulit untuk mengontrol sifat fisika dari contoh TiO_2 yang tepat dan independen, sebab beberapa sifat dihubungkan dengan yang lain dan secara teknik hal ini hampir tidak mungkin merubah satu parameter tanpa merubah yang lain⁷⁸⁻⁸⁰).

Tabel 2.2. Teknik Karakterisasi dan Pemanfaatannya

| Teknik | Informasi |
|----------------------------------------|------------------------------------------------------|
| X-ray Diffraction (XRD) | Bentuk kristal |
| Photo Correlation Spectroscopy | Distribusi ukuran partikel |
| X-ray Photoemission Spectroscopy | Analisis unsur permukaan, informasi keadaan oksidasi |
| Nitrogen Adsorption-Desorption | Distribusi ukuran pori |
| BET Adsorption | Luas permukaan |
| Scanning Electron Microscopy (SEM) | Mikrostruktur, morfologi permukaan |
| Transmission Electron Microscopy (TEM) | Kristalinitas, morfologi permukaan |
| Atomic Force Microscopy (AFM) | Topografi, morfologi, partikel size |

Bukan hanya ini, untuk memahami kinerja fotokatalitik dari fotokatalis tertentu, usaha besar telah dilakukan dalam karakterisasi fotokatalis TiO₂. Tabel 2.2 menguraikan garis besar metode karakterisasi yang biasa digunakan dan informasi yang dapat diperoleh dari teknik karakterisasi ini. Walaupun tersedia banyak metode karakterisasi yang tersedia akan tetapi dipilih metode AFM, XRD dan BET yang dapat memberikan informasi sesuai dengan keperluan pengembangan metode fotoelektrokatalisis ini.

2.4.3.1 Karakterisasi AFM

Atomic Force Microscopy (AFM) telah dikembangkan pada tahun 1986 oleh Gerd Binnig, Calvin Quate, dan Christoph Gerber dalam kerjasama antara IBM dan Stanford University⁸⁰⁾. Gambar 2.2 menunjukkan skema dari AFM. Instrumen ini mempunyai kemampuan tinggi untuk mempelajari sifat-sifat dan struktur material yang berskala nano. AFM dapat mengukur permukaan sampel

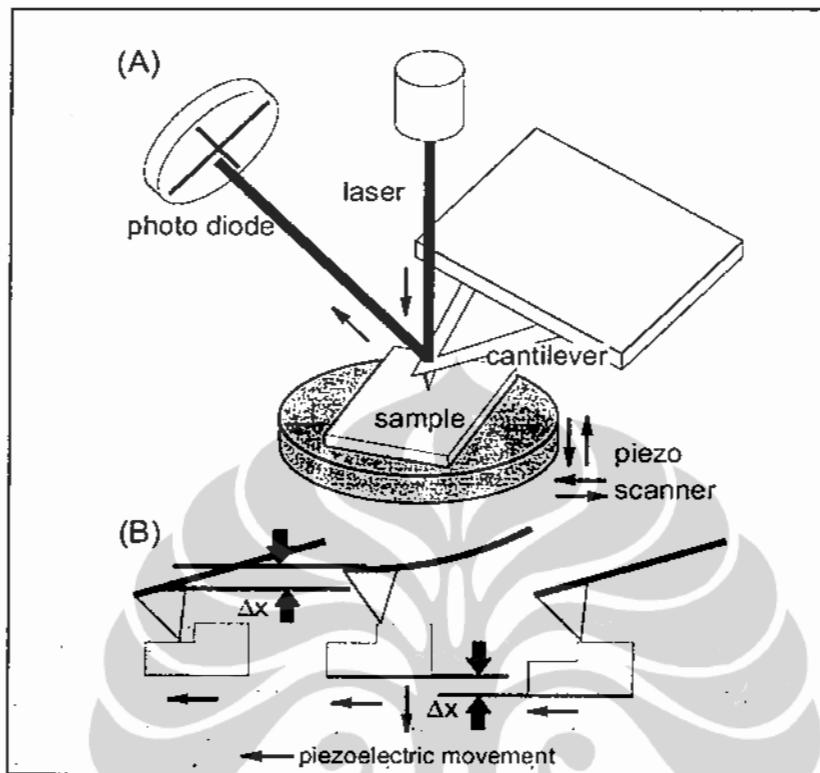
dengan tip yang tajam dengan panjang beberapa mikron dan sering kurang dari 10nm pada diameter efektif dari bagian atas tip tersebut. Tip ini ditempatkan pada bagian ujung cantilever yang panjangnya 100-200 nm. Perpindahan tip atau sampel dilakukan dengan posisi *device* yang tepat, terbuat dari keramik *piezoelectric*, yang sering dijumpai sebagai *scanner* berbentuk tabung. *Scanner piezoelectric* mampu mencapai resolusi hingga sub-angstrom dalam arah x,y dan z. Gaya antara tip dan permukaan sampel menyebabkan cantilever mengalami pembengkokan atau berdefleksi. Detektor foto-dioda mengukur defleksi cantilever pada saat tip discan pada sampel, atau sample di scan di bawah tip. Defleksi cantilever yang terukur memungkinkan komputer menghasilkan gambar kontur dari topografi permukaan. Berikut ini diuraikan tentang sistem pengambilan gambar dengan mode: *contact* dan *tapping* yang dapat dilihat pada Gambar 2.3.

1. Contact Mode

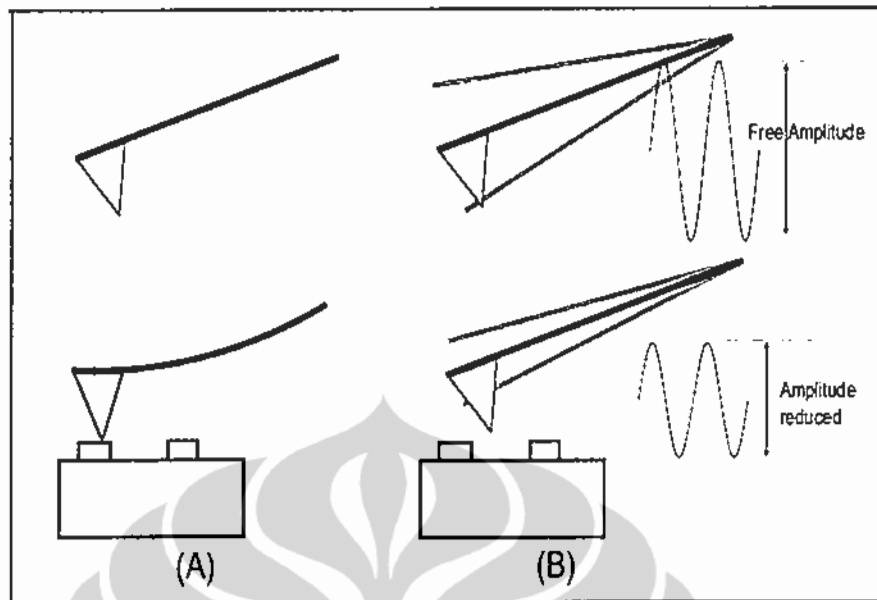
Contact mode AFM bekerja dengan cara menscanning tip yang terletak pada posisi ujung cantilever yang melintasi permukaan sampel, dalam waktu yang bersamaan memonitor perubahan defleksi dari cantilever dengan detector foto-dioda. Tip membuat kontak dengan permukaan sampel dan dijaga defleksi konstan dari cantilever oleh perpindahan secara vertikal pada setiap (x,y) titik data untuk menjaga *set point*. Dengan menjaga defleksi cantilever konstan, jarak perpindahan scanner secara vertical pada setiap (x,y) titik data disimpan dalam komputer untuk membuat gambar topografi dari permukaan sampel. Operasi ini dapat dilakukan pada lingkungan udara atau dalam larutan.

2. Tapping Mode

Tapping mode AFM dikembangkan untuk menanggulangi masalah yang menyangkut tekanan tinggi yang terjadi pada contact mode dari AFM⁸¹⁻⁸². Tapping mode, kadang-kadang disebut *cyclic contact mode*, bekerja dengan menscanning tip yang tersentuh pada ujung osilator. Cantilever melintasi permukaan sampel. Cantilever diosilasikan pada frekuensi resonansinya dengan daerah amplitude sekitar 20 -100 nm. Tip menyentuh secara perlahan permukaan sample selama dilakukan scanning. *Feedback loop* menjaga amplitude osilasi yang konstan dengan menjaga kekonstanan RMS (*root mean square*) dari sinyal osilasi yang diperoleh dengan detektor photo-diode. Posisi vertikal dari scanner pada masing-masing (x,y) titik data untuk menjaga kekonstanan set point. Data yang dimonitor disimpan dalam komputer untuk membuat gambar topografi dari permukaan sampel. Dengan menjaga amplitude osilasi yang konstan, interaksi tip-sampel yang konstan dijaga selama proses pengambilan gambar. Operasinya dapat dilakukan dalam lingkungan udara dan cair.



Gambar 2.2. (A) Skema AFM, komponen utamanya adalah cantilever, tip, laser, photo-diode detector dan piezoelectric. Sinar laser mengenai bagian belakang tip yang terletak pada ujung cantilever dan pantulan dari sinar ditangkap oleh posisi sensitif dari photo-detector. Pantulan dari sinar cantilever berubah ketika defleksi cantilever berasal dari interaksi antara tip dan cantilever dengan permukaan sampel. (B) Skema bagaimana AFM memperoleh gambar. Tip menyentuh permukaan dan dijaga defleksi konstan antara cantilever dan sampel dengan pergerakan scanner secara vertikal pada setiap (x,y) titik data. Jarak scanner yang berpindah secara vertikal pada setiap (x,y) titik data disimpan oleh komputer untuk membentuk gambar topografi dari permukaan sampel.



Gambar 2.3. Skema dari contact mode (A) dan tapping mode (B) dari AFM. AFM bekerja dengan mengscanning sebuah tip yang terletak pada ujung cantilever melintasi permukaan sampel sementara memonitoring interaksi antara tip dan sampel. Interaksi diambil dari perubahan defleksi cantilever untuk contact mode (A). Dan dari pengurangan amplitude vibrasi untuk tapping mode (B).

2.4.3.2 Karakterisasi XRD

Karakterisasi XRD (*X-ray Diffraction*) dilakukan untuk mengetahui bentuk dan ukuran partikel kristal. Secara kualitatif, pola difraksi setiap kristal adalah spesifik. Pola tersebut direkam dalam bentuk d atau jarak antar kisi kristal yang dilambangkan oleh indeks Miller-nya. Kristal anatase memberikan pola dengan 3 puncak pilihan yaitu d 3,52 Å pada kisi kristal dengan dengan simbol indeks Miller 101, 1,89/200, dan 2,38/004. sedangkan kristal rutil memberikan 3 puncak pilihan pada 3,25/110, 1,69/211, dan 2,49/101^{83,84}. Masing-masing puncak mempunyai intensitas yang berbeda.

Ukuran partikel kristal tunggal yang terbentuk dari teknik proses sol gel dapat dihitung dengan persamaan Scherrer yang diperoleh dari difraktogram

XRD. Bentuk persamaan Scherrer yang diturunkan dari hukum Bragg adalah sebagai berikut;

$$t = 0,9 \lambda / (B \cos\theta_B) \dots\dots\dots(2.1)$$

Dimana : t : diameter kristal

λ : panjang gelombang sinar X yang digunakan

B : lebar puncak pada setengah intensitas maksimum

$$B = \frac{1}{2} (2\theta_1 - 2\theta_2) = \theta_1 - \theta_2 \dots\dots\dots(2.2)$$

θ_B = sudut difraksi

$$\theta_B = \frac{1}{2} (\theta_1 - \theta_2) \dots\dots\dots(2.3)$$

2.4.3.3 Karakterisasi BET

Untuk mengukur luas permukaan spesifik katalis TiO₂ dapat dilakukan dengan karakterisasi BET (Brunauer-Emmett-Teller)⁸⁵. Teori BET memfokuskan pada gaya ikatan gas terserap pada permukaan penyerap, yang tidak hanya terbatas pada lapisan tunggal saja. Bentuk linier persamaan BET ini adalah sebagai berikut:

$$p/n(p^0-p) \cong (1/n_m C) + [(C-1)/n_m] p/p^0 \dots\dots\dots(2.4)$$

di mana, n = jumlah gas terserap pada p/p⁰ (cm³)

n_m = kapasitas lapisan tunggal (cm³)

C = konstanta empiris

Dengan membuat suatu plot p/n (p⁰-p) terhadap p/p⁰ diperoleh suatu persamaan garis lurus dengan:

$$\text{Slope} = s = (C-1)/n_m - C = 1/(1-sn_m) \dots \dots \dots (2.5)$$

$$\text{Intercept} = i = 1/(n_m C) \text{ atau } C = 1/n_m i \dots \dots \dots (2.6)$$

Substitusi kedua persamaan diperoleh persamaan baru sebagai berikut:

$$n_m = 1/(i + s) \dots \dots \dots (2.7)$$

$$As = \sigma n_m N_A / m \dots \dots \dots (2.8)$$

Dimana, A_s = luas permukaan spesifik (m^2/gr)

σ = penampang lintang gas terserap (nm^2)

N_A = bilangan Avogadro ($6,02 \times 10^{23}$)

m = berat sampel (gr)

Gas yang digunakan sebagai bahan terserap pada isotermal BET biasanya adalah nitrogen (N_2). Gas ini terserap secara monolayer pada suhu 77K, yaitu pada saat N_2 dalam keadaan cair memberikan harga penampang lintang (σ) sebesar $0,162 \text{ nm}^2$.

2.4.3.4 Karakterisasi Aktivitas Fotokatalisis

Preparasi fotokatalis dari aktivitas fotokatalisis yang tinggi merupakan tujuan dari hampir semua studi dalam bidang fotokatalisis. Untuk menjadikan sesuatu yang bermanfaat, fotokatalis harus diarahkan ke evaluasi aktivitas fotokatalisis. Pada saat ini, kebanyakan studi pada aktivitas fotokatalisis TiO_2 , baik dalam bentuk partikel tersuspensi maupun bentuk terimobilisasi, dilakukan

dengan perlakuan pendekatan tradisional^{86,87}). Sebagaimana yang dijelaskan sebelumnya, pendekatan tradisional mempunyai banyak keterbatasan, yang membuat metode ini tidak dapat mengevaluasi fotokatalis partikel secara efektif. Hal ini diketahui bahwa aktivitas fotokatalisis tertentu sangat tergantung pada tipe substrat untuk mendegradasi secara fotokatalisis^{75-82,88-100}. Fotokatalisis berkeaktifan tinggi, dievaluasi dengan menyeleksi degradasi fotokatalitik dari senyawa organik tertentu. Dalam hal ini, pendekatan fotoelektrokimia menawarkan banyak keuntungan. Keuntungan yang paling signifikan adalah kecepatannya, kesederhanaannya dalam perolehan data kinetik dan termodinamika di bawah kondisi yang dapat disesuaikan, yang memungkinkan evaluasi sistematis dari aktivitas fotokatalisis nanopartikel pada sejumlah senyawa organik yang berbeda.

2.5. Pengukuran COD pada Air dan Air Limbah

Hampir semua air alam, domestik dan air limbah mengandung bahan organik. Walaupun pada konsentrasi rendah, senyawa organik ini dapat menyebabkan gangguan pengurangan oksigen dalam air. Penentuan secara analitik dari bahan organik dalam air dan air limbah mewakili satu dari parameter paling penting yang dapat diukur untuk kualitas air. Pada saat ini ada dua metode analitik standar yang digunakan secara luas untuk menentukan kebutuhan oksigen dari air dan air limbah. Kedua metode tersebut adalah *Biochemical Oxygen Demand* (BOD) dan *Chemical Oxygen Demand* (COD). Kedua metode ini melibatkan oksigen melalui degradasi oksidatif dari senyawa organik yang berada dalam sampel. Ketika proses oksidasi

berlangsung secara biokimia (dengan bantuan mikroorganisma) metode tersebut dikenal sebagai BOD. Ketika oksidasi tersebut dilakukan secara kimia (dengan menggunakan oksidan kuat misalnya dikromat) dikenal sebagai COD. Untuk BOD, hal ini dilakukan dengan mengukur konsumsi oksigen lebih dari 5 hari. Untuk COD dilakukan dengan mengukur pengurangan oksigen.

Metode standar saat ini untuk menentukan BOD dari air limbah adalah metode BOD₅ selama 5 hari. Pengukuran selama 5 hari tersebut merupakan keterbatasan yang sangat serius dari metode ini dimana perolehan data yang cepat diperlukan untuk monitoring lingkungan dan pada kontrol proses dalam industri. Masalah lain dari pengukuran BOD₅ termasuk: keterbatasan daerah kerja yang linier, sangat kompleks dan prosedur yang memakan waktu, akurasi dipertanyakan dan sangat jelek reproduibilitasnya¹¹⁻¹²).

2.5.1 Metode Analisis COD Standar

Metode COD adalah lebih akurat dan lebih cepat dari pada metode BOD. Metode ini lebih diutamakan untuk pengujian kebutuhan oksigen dalam badan air yang terpolusi berat dan metode standar nasional untuk evaluasi polutan organik di banyak negara. Tergantung dari oksidan yang digunakan, ada dua metode analisis standar COD yang digunakan. Ada metode dikromat dan metode permanganat. Dari kedua metode ini metode dikromat lebih akurat dan reproduibel karena menggunakan kemampuan oksidan yang kuat¹⁰¹). Hal inilah yang menjadi alasan pemilihan metode dikromat untuk analisis COD. Meski penggunaannya yang luas dan penerimaannya sebagai metode standar pada APHA (*American Public Health Association*) dan EPA (*Environmental*

Protection Agency) untuk pengukuran COD, metode ini masih mempunyai beberapa kelemahan. Kelemahan yang dimilikinya antara lain: mempersyaratkan kondisi eksperimen yang sangat hati-hati (temperatur tinggi, H₂SO₄ pekat), waktu analisis panjang (2-4 jam), menggunakan reagen yang bertoksisitas tinggi (Hg (II) dan Cr(VI)), menggunakan reagen yang mahal (Ag₂SO₄) dan kesulitannya untuk diautomatisasi¹⁰¹⁾.

2.5.2 Pengembangan Metode Analisis COD Model Baru

Berdasar keterbatasan dari metode analisis COD standar konvensional, banyak usaha yang dilakukan untuk mengatasi permasalahan yang ada. Pengembangan metode untuk penentuan COD dapat diklasifikasikan menjadi dua kategori. Salah satunya, didasarkan pada prinsip metode oksidasi kimia secara konvensional dan sederhana pada proses analisis¹⁰¹⁾. Yang lain, didasarkan pada oksidasi elektrokatalitik pada bahan organik, dilakukan pengukuran COD secara elektrokimia¹¹⁾.

Pendekatan secara elektrokimia rupanya mengundang banyak perhatian karena lebih sederhana, cepat, pengukuran langsung dan mudah diautomatisasi. LAR GmbH, perusahaan pembuat instrumen Jerman, telah mengembangkan instrumen COD secara elektrokimia menggunakan elektroda PbO₂ sebagai anoda, yang telah sukses diimplementasikan pada sistem monitoring online secara otomatis¹²⁾. Akan tetapi, jika dibandingkan hasilnya dengan metode konvensional, hasilnya dengan mudah dilihat adanya perbedaan pengukuran yang memerlukan faktor konversi untuk menyesuaikan dengan hasil pengukuran COD standar konvensional. Metode ini

mengantarkan pada pendefinisian suatu teknologi baru, yaitu EOD (*Electrochemical Oxygen Demand*). Walaupun metode seperti ini dapat diterima sebagai metode *on site* monitoring, kemampuannya sebagai metode pengukuran kualitas air masih dipertanyakan.

Karube dan tim kerjanya juga telah mempublikasi sejumlah paper penelitian yang menggunakan komposit material oksida sebagai anoda elektrokatalitik. Pada pekerjaan mereka, CuO yang dilapiskan pada elektroda tembaga telah digunakan sebagai anoda elektrokatalitik¹¹⁾. Pada studi ini elektroda hanya teruji pada beberapa senyawa organik yang dapat dioksidasi dengan mudah. Namun dalam pengukuran senyawa organik seperti karbohidrat dan asam amino, diperoleh hubungan yang jelek antara metode COD mereka dan metode COD standar. Pekerjaan lainnya telah dilakukan menggunakan elektroda karbon pasta komposit AgO dan CuO¹²⁾. Sayangnya jumlah senyawa organik yang dapat dioksidasi pada elektroda ini terbatas.

Ada beberapa masalah yang ditemukan ketika menggunakan pendekatan elektrokimia konvensional pada pengukuran COD sebagaimana dijelaskan di atas. Pertama, kemampuan oksidasi dari elektroda secara teoritik yang diatur secara kontinyu memberikan kelebihan potensial yang tinggi dari oksidasi elektrokimia kebanyakan senyawa organik pada elektroda membuat kecepatan oksidasi air lebih cepat dari pada kecepatan dari oksidasi senyawa organik. Hasil menunjukkan bahwa sinyal elektrokimia untuk oksidasi senyawa organik biasanya tertutup sinyal yang diakibatkan oleh oksidasi air. Hal ini sangat berpengaruh besar terhadap sensitifitas, resolusi, reproduibilitas dan akurasi dari hasil pengukuran COD. Kedua, hampir tidak mungkin

menggunakan elektroda *inert* yang normal untuk memperoleh nilai COD yang berarti. Para peneliti sepertinya melihat kembali elektroda elektrokatalitik yang mempunyai kepekaan tinggi untuk oksidasi senyawa organik. Namun elektroda katalitik yang diteliti sampai sejauh ini semuanya hanya aktif secara elektrokimia untuk senyawa yang diteliti tersebut. Sebagai konsekuensinya, reproduibilitas dari pengujian tidak bisa diharapkan banyak. Ketiga, kemampuan oksidasi dari elektroda dibatasi oleh kemampuan oksidasi dari elektrokatalis. Pada saat ini, tidak ada elektrokatalis yang dilaporkan mempunyai kemampuan oksidasi dengan spektrum yang luas dari polutan organik. Hal ini menjadi masalah yang serius dalam pendekatan ini.

Pada saat ini, semua metode COD yang didasarkan pada prinsip oksidasi elektrokimia, termasuk yang digunakan dalam instrumen komersial hanya mampu mengoksidasi sangat kecil fraksi senyawa organik dalam sampel. Dengan kata lain, metode ini memperoleh sinyal analisis dari fraksi analit yang sangat kecil dalam sampel dan kemudian digunakan untuk memprediksi nilai keseluruhan COD dalam sampel. Hasil analisis ini dapat bermakna hanya ketika persentase dari komponen yang terdeteksi terhadap sisa matriks sampel dapat dengan baik ditentukan proporsionalitasnya. Hal ini kelihatannya hampir tidak mungkin untuk dicapai secara praktis karena matriks sampel berubah dari satu sisi ke sisi lainnya dan walaupun pada sisi yang sama, akan berubah dari waktu ke waktu. Untuk meminimasi efek matriks ini dengan menggunakan standar kalibrasi masih belum memberikan hasil yang teliti untuk membawa hasil analisis yang diperoleh dari metode ini *in-line* dengan metode standar COD. Persoalan ini disebabkan oleh karena tidak ada

standar umum dapat didefinisikan untuk COD sebagai parameter organik. Sebagai hasil, nilai COD yang diperoleh dengan menggunakan metode ini rupanya masih dipertanyakan. Sebagai tambahan, metode elektrokimia untuk analisis COD yang mengalami pengaruh elektroda oleh penyerapan senyawa organik yang tak dapat dioksidasi atau dipolimerisasi dari intermediate oksidasi.

Beberapa tahun terakhir ini, Karube telah melaporkan suatu metodologi baru untuk pengujian COD yang didasarkan pada prinsip fotokatalitik^{11,12)}. Pendekatan ini menggunakan partikel TiO_2 sebagai fotokatalis untuk mengganti bahan pengoksidasi kuat (misalnya: Cr(VI)). Pada proses ini, konsentrasi oksigen berubah selama degradasi fotokatalitik diukur sebagai sinyal analisis menggunakan sepasang elektroda oksigen. Pengurangan O_2 ini selanjutnya dikorelasikan dengan metode standar COD.

Pendekatan degradasi fotokatalitik rupanya lebih menjanjikan bila dibandingkan dengan metode degradasi elektrokatalitik, karena kemampuan oksidasi yang tinggi dari partikel TiO_2 yang terilluminasi. Dilain pihak, pendekatan tersebut mengalami beberapa masalah: (i) kurangnya fraksi yang terdegradasi, yang merupakan permasalahan untuk analisis sampel, (ii) kurangnya sensitifitas yang disebabkan oleh perubahan yang kecil pada konsentrasi oksigen selama degradasi, (iii) terbatasnya daerah kerja dinamik yang umumnya disebabkan oleh rendahnya kelarutan oksigen dalam air dan (iv) perlunya mengontrol suhu eksperimen selama pengukuran konsentrasi oksigen oleh elektroda oksigen yang sangat tergantung pada tingginya temperatur, (v) rendahnya efisiensi degradasi membuat metode tersebut juga

tergantung pada matriks, selanjutnya mempersyaratkan sistem harus dikalibrasi untuk mengoreksi pengaruh tersebut. Hal ini tidak saja kurang menyenangkan untuk operasi sistem tetapi juga mempengaruhi akurasi dan reproduibilitas dari metode, dengan kata lain metodenya tidak sensitif dan tidak reproduibel¹¹⁾. Pada penelitian yang dilakukan oleh Zhao, dkk¹³⁾ yang telah melakukan pengembangan metode alternatif pengukuran COD, juga masih mengalami kendala yang serius dengan permasalahan pokok adalah rendahnya daerah kerja linier yang hanya mencapai kemampuan mengukur COD sekitar 60 mg/L O₂.

Ringkasnya pada saat ini, masih belum ada metodologi yang sederhana, cepat, akurat dan reproduibel untuk menggantikan metode COD konvensional. Peluang ini memberikan kesempatan untuk mengkaji metodologi baru yang dapat memberi kontribusi penanganan masalah pada sejumlah kekurangan peneliti sebelumnya.

BAB III

METODE PENELITIAN

3.1. Penanganan Masalah

Pengembangan sistem sensor COD model baru berbasis fotoelektrokatalitik ini dilakukan dengan langkah-langkah sebagai berikut:

1. Sintesis TiO_2 nano size.
2. Imobilisasi partikel TiO_2 pada konduktif gelas ITO.
3. Substrat yang telah diimobilisasi, dikalsinasi pada suhu 450°C .
4. Karakterisasi dilakukan dengan menggunakan AFM, XRD, BET dan spektrometri UV-Vis.
5. Fabrikasi sensor COD: konstruksi yang dikembangkan adalah sel elektrokimia dengan tiga elektroda. Lapisan tipis TiO_2 di atas gelas ITO difungsikan sebagai elektroda kerja yang dipasangkan dengan kawat Pt sebagai elektroda bantu dan Ag/AgCl sebagai elektroda pembanding.

Bila elektroda kerja film TiO_2 dikenai sinar ultra violet ($\sim 400\text{ nm}$) akan memberikan respon arus-cahaya awal yang unik. Arus-cahaya ini besarnya proporsional dengan kandungan zat organik dalam larutan contoh yang diuji. Integrasi evolusi arus-cahaya awal ini terhadap waktu memberikan nilai muatan ($Q = \int i dt$; Q = muatan; i = arus; t = waktu) yang proporsional dengan konsentrasi mengikuti formulasi Faraday ($Q = nFCV$; n = jumlah elektron yang terlibat; F = konstanta Faraday; C = konsentrasi analit; dan V = volume). Nilai muatan yang diperoleh, selanjutnya memberikan gambaran nyata kebutuhan oksigen kimiawi (COD) dalam air contoh.

3.2. Material dan Bahan Kimia

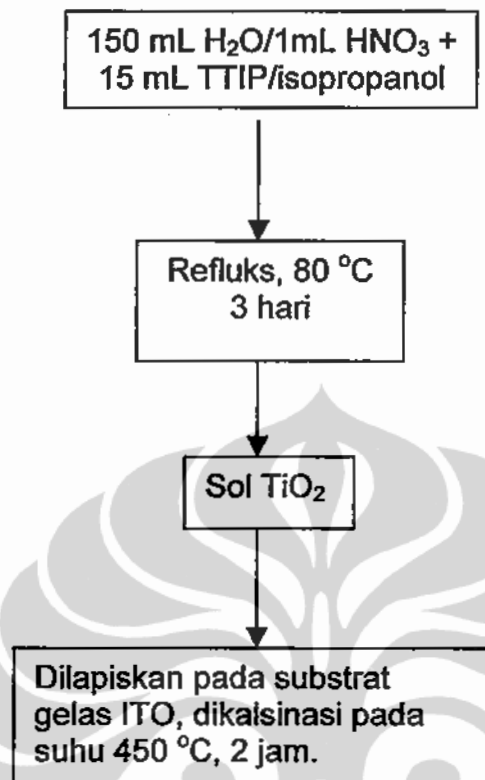
Gelas ITO (Indium tin oxide) yang terlapiskan dengan TiO₂ nanopartikel digunakan sebagai sel fotoelektrokimia. Titanium tetra isopropoksida (97 %), Aldrich), Asam benzoat (Merck), Glukosa (Merck), KHP (Merck), Glisin (Merck), Asam Suksinat (Merck), Hidroquinon (Merck), HNO_{3,pa}. Semua larutan dipreparasi dengan air yang dideionisasi berkemurnian tinggi (aquabides).

3.3 Sintesis Koloid TiO₂ dan Prosedur Imobilisasi

Tipe prosedur sintesis TiO₂ koloid adalah sama dengan yang digunakan oleh peneliti sebelumnya^{63,64}. Prosedur sintesis secara sol-gel ini terdiri dari dua jenis yakni sintesis TiO₂ nanosize secara refluks hidrotermal⁶³ dan sintesis TiO₂ nanosize dengan template surfaktan Triton X-100⁶⁴, untuk lapisan tipis yang transparan.

3.3.1 Sintesis TiO₂ Nanosize dengan Proses Refluks Hidrotermal

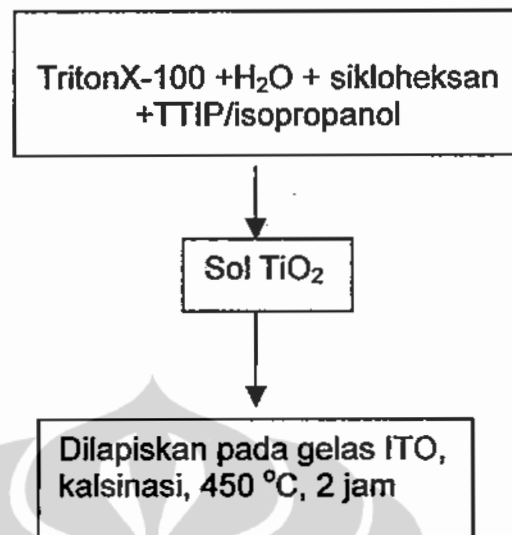
Sebanyak 15 mL larutan titanium isopropoksida dalam isopropanol ditambahkan secara perlahan ke dalam 150 mL aquades yang mengandung 1mL asam nitrat pada temperatur kamar dan disertai pengadukan rata. Hidrolisis ion titanium terjadi secara cepat, membentuk *nonstoichiometric* titanium oksida dan hidroksida serbuk. Setelah hidrolisis serbuk dipanaskan hingga 80 °C dan diaduk selama 3 x 24 jam untuk destruksi dari aglomerat dan redispersi ke dalam partikel primer. Skema prosedur ini dapat dilihat pada Gambar 3.1.



Gambar. 3.1 Bagan kerja sintesis TiO₂ nanosize dengan proses refluks hidrotermal.

3.3.2 Sintesis TiO₂ Nanosize dengan Template Surfaktan Triton X-100

Sol TiO₂ dibuat dengan menambahkan 6 mL TTIP dalam isopropanol ke dalam campuran air dan triton X-100 dalam 100 mL sikloheksan. Berat air dan surfaktan masing-masing 0,72 gram dan 12,88 gram. Sol TiO₂ yang dihasilkan dilapiskan pada substrat kaca ITO dan dikalsinasi pada suhu 450 °C selama 2 jam. Skema prosedur ini dapat dilihat pada Gambar 3.2.



Gambar. 3.2 Bagan kerja sintesis TiO₂ nanosize dengan template TritonX-100 secara sol-gel.

3.3.3 Prosedur Imobilisasi

Gelas ITO digunakan sebagai substrat untuk immobilisasi partikel TiO₂. Untuk memperoleh permukaan yang bersih, gelas ITO dicuci dengan detergen, air, kloroform, dan etanol. Dengan tujuan menghindari dissolusi asam dari lapisan yang terbentuk, waktu pencucian dijaga kurang dari 30 dtk. Konduktan dari substrat diuji sebelumnya dan setelah kalsinasi untuk meyakinkan tidak ada perubahan konduktivitas yang diamati selama pengukuran. Setelah pra perlakuan, gelas ITO di *dip-coating* selama 1 menit dengan larutan koloid dan ditarik ke atas secara perlahan dengan kecepatan 3 cm/menit, selanjutnya dikeringkan pada udara bebas. ITO yang terlapsi selanjutnya dikalsinasi di dalam tanur pada suhu 450 °C selama 2 jam. Selanjutnya dikarakterisasi.

3.4 Peralatan dan Metode

Mikrostruktur dan topografi lapisan TiO₂ dipelajari dengan menggunakan *Atomic Force Microscopy (AFM)*, *X-ray diffractometry* dan luas permukaan spesifik dipelajari dengan BET. Semua eksperimen fotoelektrokimia dilakukan pada suhu 23 °C dalam tiga-elektroda sel elektrokimia. Elektroda lapisan TiO₂ digunakan sebagai elektroda kerja. Elektroda Ag/AgCl jenuh sebagai elektroda pembanding dan platinum mesh digunakan sebagai elektroda bantu. NaNO₃ 0,1 M digunakan sebagai elektrolit pendukung. Voltammograph (Versa Stat II Applied Princeton Instrumen) digunakan untuk aplikasi potensial bias dalam pengukuran *photocurrent steady state* dan *linear potential sweep experiments*. Sinyal arus dan potensial dicatat menggunakan computer (Power CV). Illuminasi dilakukan menggunakan 10 x 4W UV light "Gold Star" sebagai sumber cahaya lampu.

3.4.1 Metode Karakterisasi AFM

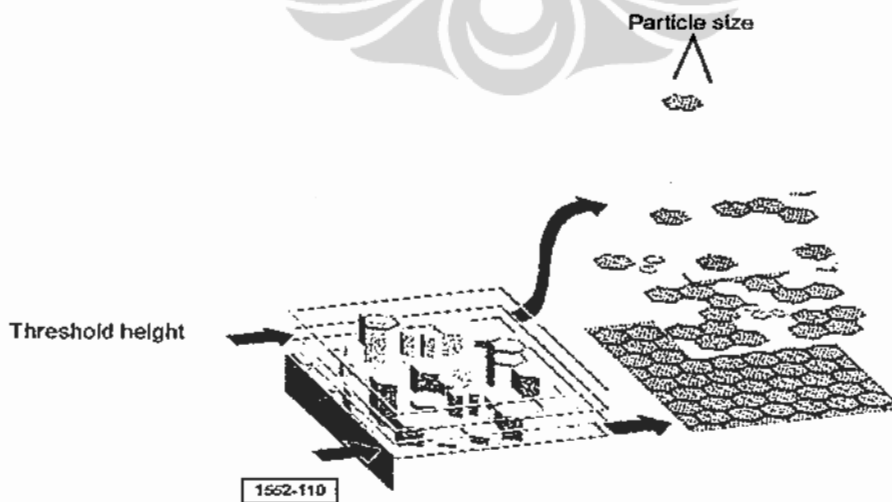
Telah digunakan tapping mode AFM untuk tujuan investigasi topografi permukaan dari TiO₂. AFM yang digunakan adalah Nanoscope IIIa (Digital Instrument, Veeco, Metrology Group) menggunakan *optical beam deflection* untuk memonitor penempatan silicon cantilever yang mempunyai spring constant 42 Nm⁻¹ dan *resonance frequency* sebesar 300 kHz. Hal itu telah dilakukan dengan *silicon probes* yang berada di atas cantilever pada tapping mode. Metode ini secara signifikan menunjukkan perbaikan resolusi lateral pada permukaan dan resolusi pengamatan lapisan tipis. Gambar AFM diperoleh pada kondisi laboratorium pada scan rate 1 Hz dan semua scan

dalam ukuran $1,0 \times 1,0 \mu\text{m}^2$. *Roughness* dari permukaan telah dilakukan dengan mengukur *roughness* parameter (*RMS*), yang didefinisikan sebagai rata-rata *RMS* dari tinggi (*Z*) yang diperoleh dari *mean data plane*.

$$RMS = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (Z_i - Z_{ave})^2}{N}} \dots\dots\dots(3.1)$$

Dimana Z_i adalah nilai Z pada saat pengukuran dan N adalah jumlah titik diantara kursor. Metode yang digunakan untuk partikel/grain analisis dapat dilakukan dengan ketinggian. Analisis tipe ini bekerja dengan baik pada material dengan menentukan ukuran partikel yang dihubungkan ke tinggi.

Pada penentuan ukuran partikel dilakukan metode isolasi partikel sebagaimana pada Gambar 3.3. Partikel diisolasi berdasarkan *threshold height* untuk memberikan ruang partikel dapat ditentukan secara teliti tanpa adanya tumpang tindih dengan partikel lain yang diukur.



Gambar 3.3. Metode pengukuran partikel size pada AFM¹⁷⁾

3.4.2 Metode Karakterisasi dengan XRD (X-Ray Diffraction)

Struktur kristal katalis dapat diketahui dengan karakterisasi XRD dengan mengetahui puncak sampel, kemudian dibandingkan dengan puncak standar. Evaluasi data intensitas tertinggi untuk anatase dan rutil dapat diperoleh komposisi kristalnya. Tiga puncak tertinggi untuk anatase dan rutil yang menggunakan tabung anoda Cu($\lambda = 0,154184\text{nm}$) terletak pada sudut difraksi (2θ) masing-masing: anatase: $25,345^\circ$; $37,766^\circ$; $48,115^\circ$, rutil: $27,419^\circ$; $36,039^\circ$; $54,229^\circ$. Perhitungan ukuran partikel kristal katalis dapat dihitung dengan persamaan Scherrer, yang telah dijelaskan sebelumnya pada Bab II.

Katalis yang telah dipreparasi selanjutnya dikarakterisasi dengan XRD tipe PHILIPS PW 1710 yang dilengkapi dengan tabung anoda Ni-filterred CuK α radiation. XRD tersebut dioperasikan pada tegangan 40 kV dan arus 30 mA. Scanning sampel dilakukan pada rentang sudut difraksi $2\theta = 20^\circ$ - 50° , dengan step size = $0,01^\circ$ dan time per step = 1,0 detik. Pengolahan data hasil pengukuran XRD dilakukan dengan software PC APD versi 3.5B yang dilengkapi dengan PCPDFWIN versi 2.01 sebagai standard databank. Untuk mendapatkan pola difraksi sinar-X yang baik dari setiap sampel, maka dilakukan fitting terhadap raw data dengan menggunakan PC APD versi 3.5B, kemudian hasilnya dikonversi ke MS-Excel.

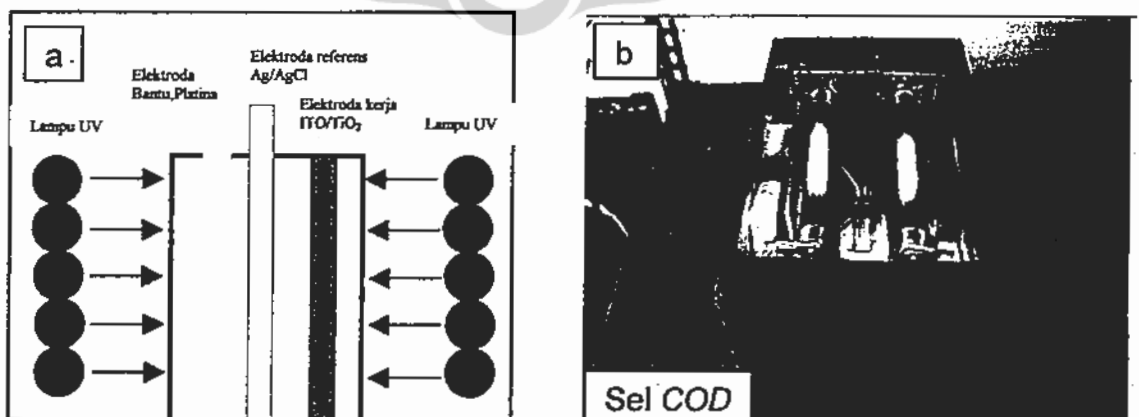
3.4.3 Metode Karakterisasi dengan BET (Brunauer-Emmet-Teller)

Karakterisasi BET dilakukan untuk mengukur luas permukaan spesifik. Pada penelitian ini karakterisasi BET dilakukan dengan prinsip adsorpsi fisik

terhadap gas N_2 menggunakan Autosorb-6 buatan Quantachrome Corp. Autosorb-6 tersebut dilengkapi dengan unit Degasser yang berfungsi untuk membersihkan sampel sebelum analisis BET dilakukan. Penghilangan gas terhadap sampel dilakukan pada kondisi vakum (5 psi) dan suhu $150\text{ }^\circ\text{C}$ selama satu malam. Selama analisis BET berlangsung, pengambilan dan pengolahan data dilakukan secara otomatis oleh *software* ASORB6AG yang terintegrasi dengan unit Autosorb-6. Proses adsorpsi terhadap gas adsorbat N_2 (dengan pendingin N_2 cair) dilakukan pada tekanan parsial yang berbeda-beda, pada rentang tekanan relatif (P/P_0) = 0 - 1. Pada rentang P/P_0 ini secara teoritis adsorpsi N_2 yang terjadi adalah monolayer⁴¹⁾.

3. 4. 4. Perancangan Reaktor UV

Reaktor UV untuk penentuan COD terbuat dari kayu yang dilapisi aluminium foil, terdiri atas 10 lampu UV masing-masing 4 watt yang dipasang disebelah kanan dan kiri tempat sensor COD. Bagian atas reaktor ditutup dengan kayu yang dilapisi dengan aluminium foil.



Gambar 3.4. a. Rancangan reaktor UV; b. Reaktor UV yang telah berhasil dibuat.

3. 4. 5. Perancangan Sistem Sensor COD

Sensor COD dibuat menggunakan kuvet kuarsa 1X1 cm, dimana sel tersebut terdiri atas tiga elektroda yaitu;

1) Elektroda kerja TiO_2

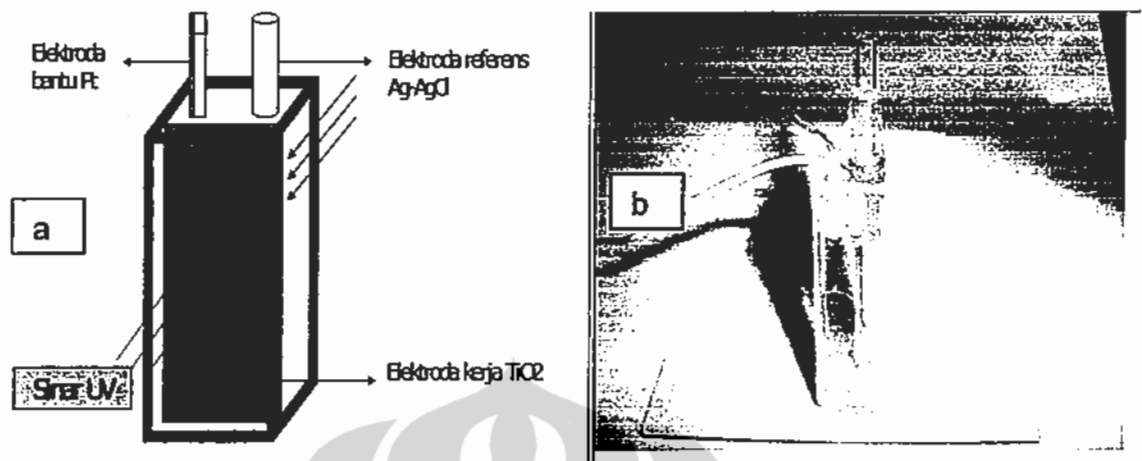
Elektroda kerja dibuat dari gelas ITO yang telah dilapisi TiO_2 , kemudian ujung atas yang tidak terlapisi TiO_2 dihubungkan dengan kawat tembaga menggunakan lem perak. Setelah itu ditempel pada sisi kuvet yang transparan dengan menggunakan lem kaca.

2) Elektroda bantu Pt

Elektroda bantu dibuat dengan menggunakan kawat platina, dimana kawat platina dipotong kurang lebih 3 cm lalu dimasukkan dalam tabung kaca kecil dengan diameter ± 1 mm lalu dipasang di dalam kuvet dengan lem kaca

3) Elektroda pembanding Ag-AgCl

Sebanyak 7 gram KCl dilarutkan dengan aquadest sampai volumenya 20 mL. Kemudian larutan tersebut dimasukkan kedalam gelas piala kecil yang berisi 1 gram agar-agar kering, lalu dipanaskan sampai mendidih sambil diaduk, setelah terbentuk gel yang stabil pipa kaca kecil berdiameter ± 3 mm dicelupkan setinggi $\pm 0,5$ cm. Setelah agar kering dan kuat lalu diisi dengan KCl 3,5 M dan dipasang di dalam kuvet kuarsa dengan lem kaca. Kawat Ag/AgCl dimasukkan dalam pipa kaca yang telah dipreparasi ketika akan digunakan. Setelah ketiga elektroda tersebut terpasang maka probe COD siap untuk digunakan.



Gambar 3.5. a. Diagram sensor COD yang terdiri dari tiga elektroda: elektroda kerja TiO_2 , elektroda bantu Pt, elektroda referensi; b. Sensor COD yang berhasil dibuat.

3. 4. 6. Persiapan Larutan Uji

Sebelum membuat deret kerja larutan uji terlebih dahulu dibuat larutan elektrolit NaNO_3 0,1M sebagai pengencer dari semua larutan kerja yang akan disiapkan. Pertama dibuat larutan induk NaNO_3 2 M, dengan menimbang 85 gram NaNO_3 (BM = 84,99 g/mol) ke dalam labu ukur 500 mL. Dari larutan induk ini lalu dibuat larutan NaNO_3 0,1 M dengan mengencerkan 250 mL larutan induk 2 M menjadi 5 liter dengan aquades. Larutan elektrolit NaNO_3 0,1 M inilah yang digunakan untuk menyiapkan seluruh larutan uji.

Larutan uji yang digunakan adalah KHP, glukosa, asam benzoat, glisin, hidroquinon dan asam suksinat. Setiap jenis larutan uji ini dibuat deret konsentrasi dari 10-500 μM .

Larutan glukosa dibuat dari D-glukosa monohidrat (BM = 198,17 g/mol). Pertama dibuat larutan stok glukosa 1.000 μM yaitu menimbang 0,1982

gram D-glukosa monohidrat lalu diencerkan menjadi 1 liter. Dari larutan stok ini dipipet masing masing 1, 2, 3, 4, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 40, 50 mL ke dalam labu ukur 100 mL agar diperoleh larutan kerja 10, 20, 30, 40, 50, 100, 150, 200, 300, 400, 500 μM glukosa.

Larutan asam benzoat dibuat seperti prosedur berikut. Pertama dibuat larutan induk asam benzoat 10 mM dalam labu ukur 100 mL. Dari larutan induk ini dipipet 10 mL lalu diencerkan menjadi 1 liter untuk membuat larutan stok 1.000 μM . Setelah itu dipipet masing-masing 1, 2, 3, 4, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 40, 50 mL ke dalam labu ukur 100 mL agar diperoleh larutan kerja 10, 20, 30, 40, 50, 100, 150, 200, 300, 400, 500 μM asam benzoat.

Larutan KHP 1000 μM dibuat dengan mengencerkan 0,1021 gram KHP ke dalam labu ukur 500 mL. Dari larutan induk KHP ini dipipet masing-masing 1, 2, 3, 4, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 40, 50 mL ke dalam labu ukur 100 mL agar diperoleh larutan kerja 10, 20, 30, 40, 50, 100, 150, 200, 300, 400, 500 μM KHP.

Larutan glisin 1.000 μM dibuat dengan mengencerkan 0,0375 gram glisin ke dalam labu ukur 500 mL. Dari larutan induk glisin ini dipipet masing-masing 1, 2, 3, 4, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 40, 50 mL ke dalam labu ukur 100 mL agar diperoleh larutan kerja 10, 20, 30, 40, 50, 100, 150, 200, 300, 400, 500 μM glisin.

Larutan asam suksinat 1.000 μM dibuat dengan mengencerkan 0,0590 gram asam suksinat ke dalam labu ukur 500 mL. Dari larutan induk glisin ini dipipet masing-masing 1, 2, 3, 4, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 40, 50 mL ke dalam labu

ukur 100 mL agar diperoleh larutan kerja 10, 20, 30, 40, 50, 100, 150, 200, 300, 400, 500 μM asam suksinat.

Larutan hidroquinon 1.000 μM dibuat dengan mengencerkan 0,0551 gram hidroquinon ke dalam labu ukur 500 mL. Dari larutan induk hidroquinon ini dipipet masing-masing 1, 2, 3, 4, 5, 10, 15, 20, 25, 30 mL ke dalam labu ukur 100 mL agar diperoleh larutan kerja 10, 20, 30, 40, 50, 100, 150, 200, 30 μM hidroquinon.

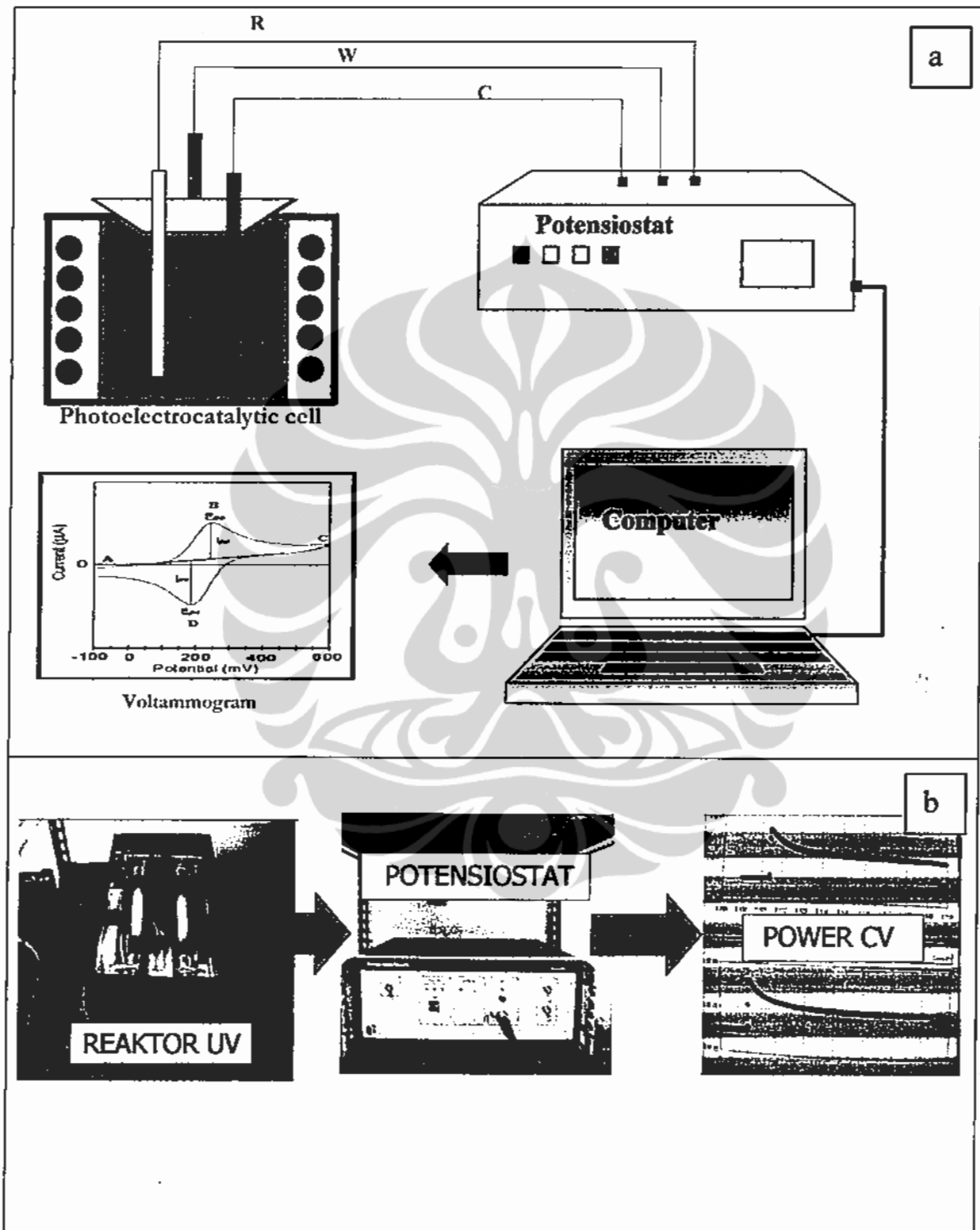
Untuk membuat larutan standar COD 1.000 mg/ L O_2 , ditimbang 0,8500 gram KHP lalu diencerkan menjadi 1 liter dengan larutan elektrolit NaNO_3 0,1 M. 1 mg/ L KHP sama dengan 1,176 mg/ L O_2 atau 1,176 mg/L COD. Dari larutan ini lalu dipipet masing-masing 1, 2, 3, 4, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 40, 50 mL ke dalam labu ukur 100 mL agar diperoleh larutan kerja 10, 20, 30, 40, 50, 100, 150, 200, 300, 400, 500 mg/ L O_2 .

3. 4. 7. Pengukuran dengan Voltametri

Seluruh percobaan fotoelektrokimia dilakukan pada suhu ruang dengan menggunakan tiga elektroda. Iluminasi dilakukan dengan menggunakan sumber cahaya lampu UV 4 W x 10 buah. Elektroda film TiO_2 digunakan sebagai elektroda kerja dan posisinya diatur agar larutan dapat terilluminasi dan terjadi reaksi fotoelektrokatalitik. Elektroda Ag/AgCl jenuh digunakan sebagai elektroda pembanding dan platina sebagai elektroda bantu dengan menggunakan NaNO_3 0,1 M sebagai elektrolit.

Kemudian potensiostat digunakan untuk memberikan bias potensial pada pengukuran CV, fotocurrent dan sapuan potensial linier (LS). Pengukuran dilakukan terhadap sejumlah senyawa organik yang merupakan

senyawa yang akan didegradasi secara fotoelektrokatalitik. Potensial dan arus direkam dengan komputer yang dilengkapi software POWER CV.



Gambar 3.6. a. Skema rancangan pengukuran COD secara voltametri. b. Sistem pengukuran COD secara voltametri yang digunakan.

3. 4. 8. Penentuan COD dengan Metode Standar

Metode standar yang digunakan adalah metode refluks tertutup, metode titrimetri yang tercantum pada *Standard Method: Examination of Water and Waste Water* yang dikeluarkan oleh APHA.

Sebelum digunakan tabung reaksi dan tutupnya dicuci terlebih dahulu dengan H₂SO₄ 20 %. Setelah itu dipipet sampel sebanyak 2,5 mL ke dalam tabung reaksi lalu ditambah larutan *digestion*. Masukkan asam sulfat dengan hati-hati sehingga asam sulfat berada di dasar tabung lalu tutup tabung reaksi rapat-rapat dan lalu kocok sampai bercampur dengan baik. Tempatkan tabung di dalam *block digester* pada suhu 150 °C selama 2 jam. Setelah itu dinginkan pada suhu kamar lalu pindahkan ke dalam labu Erlenmeyer dan masukkan batang stirer lalu titrasi kelebihan K₂Cr₂O₇ dengan Fero Amonium Sulfat (FAS) 0,10 M menggunakan 2-3 tetes indikator ferroin. Catat titik ekivalennya ketika terjadi perubahan warna yang pertama dari hijau kebiruan menjadi coklat kemerahan. Dengan cara yang sama lakukan terhadap blanko dengan menggunakan akuades untuk menggantikan sampel.

Perhitungan:

$$\text{COD (mg/L O}_2\text{)} = (A - B) \times M \times 8.000 / \text{mL sampel} \quad (3.2)$$

Dimana;

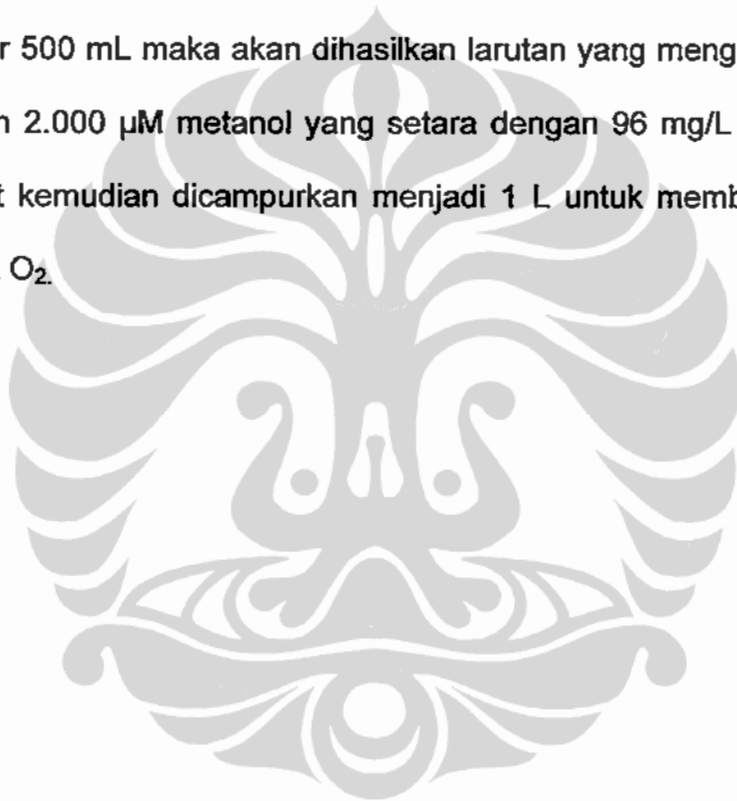
A = mL FAS untuk blanko

B = mL FAS untuk sampel

M = molaritas FAS

3. 4. 9. Preparasi Sampel Sintetis

Ditimbang 0,1982 gram D-glukosa monohidrat lalu diencerkan dalam labu ukur 100 mL untuk membuat larutan stok glukosa 10.000 μM . Dipipet 0,405 mL metanol absolute lalu diencerkan menjadi 100 mL untuk membuat larutan stok metanol 100 mM. Masing masing dipipet 25 mL untuk larutan stok glukosa dan 10 mL untuk larutan stok metanol lalu diencerkan masing-masing dalam labu ukur 500 mL maka akan dihasilkan larutan yang mengandung 500 μM glukosa dan 2.000 μM metanol yang setara dengan 96 mg/L O_2 . Kedua larutan tersebut kemudian dicampurkan menjadi 1 L untuk membuat sampel sintetis 96 mg/L O_2 .



BAB IV

HASIL PENELITIAN DAN PEMBAHASAN

4.1 Pendekatan Konseptual Pengukuran COD yang Dikembangkan

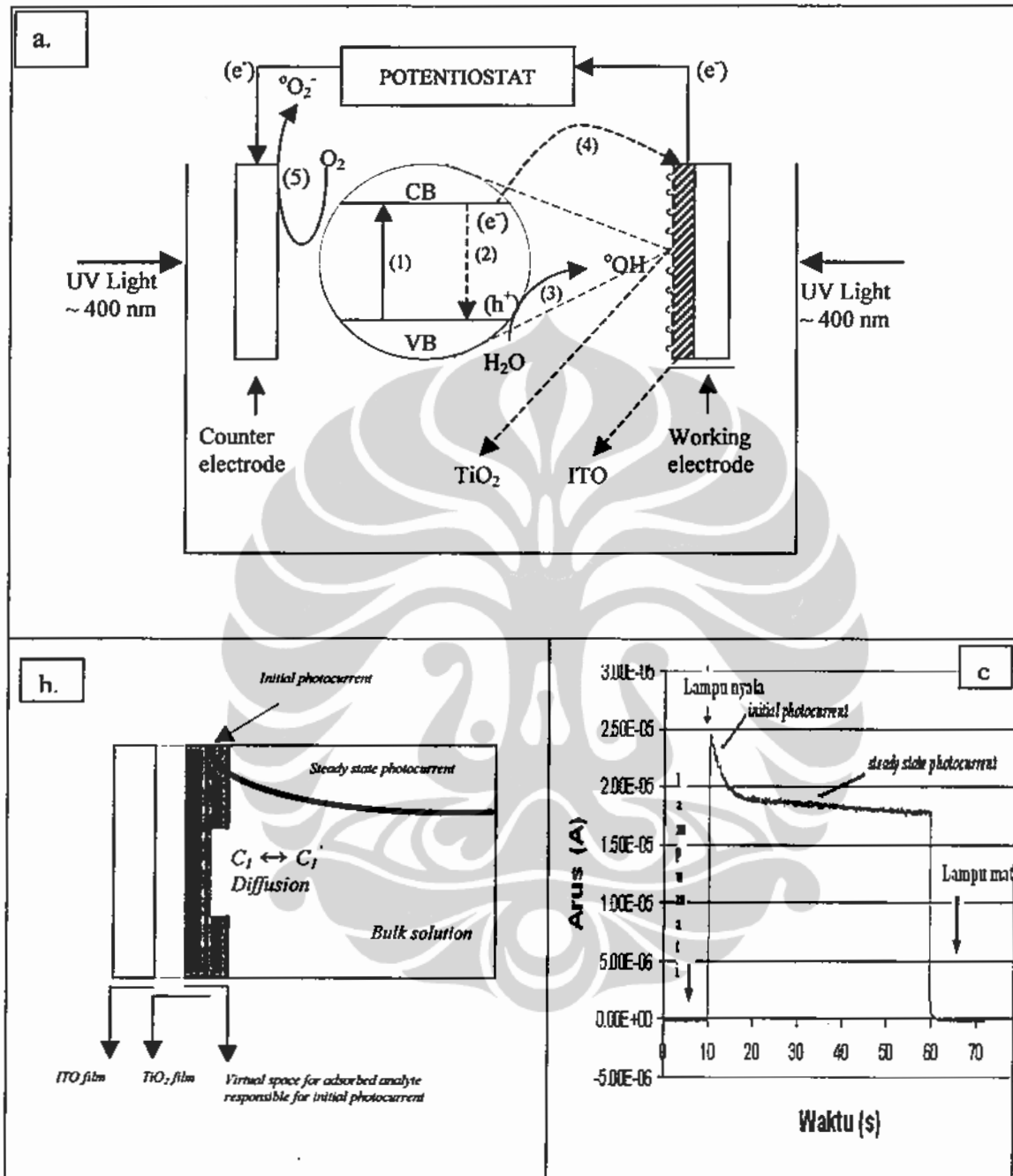
Sensor COD yang dikembangkan dalam penelitian ini adalah sistem sel elektrokimia berisi tiga elektroda, yaitu: elektroda kerja film TiO_2 (dilapiskan pada ITO glass); elektroda bantu berupa anyaman kawat platina; dan Ag/AgCl sebagai elektroda pembanding. Ketika elektroda dicelupkan ke dalam larutan analit maka akan terjadi adsorpsi spesi kimia oleh permukaan TiO_2 dan diikuti reaksi redoks, pada saat bersamaan permukaan TiO_2 dikenai sinar UV yang sesuai dan sistem elektrokimia dijalankan, maka akan berlangsung proses elektrokatalisis.

Pertama-tama analit dalam larutan akan teradsorpsi oleh permukaan aktif TiO_2 sehingga konsentrasi analit di sekitar permukaan TiO_2 lebih pekat (C_1) dibandingkan konsentrasi analit di dalam larutan bulknya (C_1'). Selanjutnya pada saat permukaan TiO_2 diilluminasi dengan sinar UV maka akan berlangsung proses fotokatalisis yang diawali dari pembentukan pasangan elektron dan hole positif. Dalam sistem fotoelektrokimia, elektron yang dihasilkan akan dibawa dari material bulk TiO_2 melalui ITO menuju ke elektroda bantu. Sebaliknya hole yang dihasilkan akan dibawa ke permukaan TiO_2 membentuk radikal $\cdot\text{OH}$ untuk mengoksidasi senyawa organik pada larutan, sehingga analit pada film TiO_2 didegradasi menjadi molekul kecil dan akan terdesorpsi dari permukaan katalis.

Pemisahan elektron-hole ini akan meningkat dengan pemberian potensial bias positif pada TiO_2 yang tercelup di dalam larutan, sebagai akibat terbentuknya medan listrik di dekat antarmuka, sehingga permukaan TiO_2 bersifat anodik. Dalam situasi ini rekombinasi elektron dan hole dapat dihindari karena elektron akan dijauhkan dari hole dengan cara memindahkannya ke larutan melalui elektroda bantu yang bersifat katodik. Dengan cara demikian potensial bias meningkatkan pemisahan muatan sehingga efisiensi pembentukan radikal $\cdot\text{OH}$ makin tinggi. Fenomena ini disebut efek pengayaan medan listrik (*electric field enhancement*)¹⁷⁾.

Pada proses oksidasi oleh hole maupun radikal $\cdot\text{OH}$ pada permukaan TiO_2 akan menghasilkan arus-cahaya awal (*initial photocurrent*). Selanjutnya arus-cahaya tersebut akan turun ketika senyawa organik yang berada dipermukaan telah habis dioksidasi, sehingga terjadilah proses difusi pada batas imajiner C_1 dengan C_1' . Arus-cahaya akan terus menurun sampai akhirnya laju oksidasi setara dengan laju difusi sehingga tercapai nilai arus-cahaya yang mendatar (*steady state photocurrent*). Gradien konsentrasi yang terjadi ini bersifat dinamis, yakni apabila salah satu daerah mendapat gangguan maka akan disetimbangkan oleh daerah disebelahnya, dan terjadi korelasi proporsional antara permukaan anoda dan badan larutan.

Dalam kasus susunan sel, dimana film TiO_2 nya dibuat anodik peristiwa ini akan berbarengan dan proporsional dengan aliran elektron dari analit ke film TiO_2 (hole positif), yang dapat diindikasikan dari munculnya arus-cahaya awal. Terdesorpsinya hasil degradasi analit akan menyisakan tempat kosong yang akan menggerakkan difusi analit dari badan larutan ke permukaan anoda, yang



Gambar 4.1 ; [a] Diagram pendekatan konseptual proses fotoelektrokatalitik yang dilibatkan dalam pembangkitan sinyal analisis pada sensor COD: (1). Eksitasi elektron dari VB (pita valensi) ke CB (pita konduksi);(2) pembangkitan elektron-hole oleh bias potensial;(3) pembentukan $\cdot\text{OH}$; (4) photocurrent dan elektron ke eksternal sirkuit; (5) pembentukan $\cdot\text{O}_2^-$. [b]. Konseptual pengukuran dan bagian yang bertanggungjawab terhadap timbulnya *initial photocurrent* serta *steady state photocurrent*. [c]. Hasil linier scan NaNO_3 0,1 M dengan elektroda kerja TiO_2 , elektroda bantu Pt dan elektroda referens Ag/AgCl , scan rate 0,5 V/jam, potensial 0,10 – 0,11 V.

segera juga akan terdegradasi kembali selama asupan foton masih ada, dan proses ini akan berulang dan menghasilkan arus listrik (*steady state photocurrent*). Jika lampu dimatikan maka tidak terjadi proses fotokatalisis sehingga tidak akan ada arus listrik sebagai akibat fenomena yang disebutkan di atas. Arus-cahaya awal akan bisa diamati lagi bila setelah terjadi akumulasi analit kembali, kemudian permukaan TiO_2 diilluminasi dengan sinar UV lagi.

Fenomena di atas terjadi berulang selama analit masih ada di badan larutan, karenanya pengukuran arus-cahaya awal dapat dilakukan berulang ulang. Oleh karena ruang virtual tempat akumulasi analit pada permukaan anoda sangat kecil jika dibandingkan dengan ruang bulk larutan, maka kehilangan analit setiap kali pengukuran relatif sangat kecil. Observasi evolusi arus-cahaya yang ditampilkan pada Gambar 4.1 mencerminkan keberadaan fenomena yang berlangsung pada permukaan elektroda kerja.

Gambar 4.1.c. di atas representasi observasi evolusi arus dalam sensor COD yang dikembangkan. Pada detik ke-10, lampu UV dihidupkan, terjadi kenaikan arus yang cukup tinggi, hingga ke kondisi *steady state photocurrent*, kemudian pada detik ke-60 lampu UV dimatikan, terjadi penurunan arus yang drastis menuju ke kondisi awal. Fenomena ini menunjukkan adanya evolusi arus-cahaya yang muncul karena adanya fotokatalisis dan proses yang terjadi pada permukaan. Konsep ini merupakan dasar perhitungan nilai muatan (Q) untuk penentuan COD.

4.2 Sintesis dan Immobilisasi TiO₂

Sintesis TiO₂ yang digunakan dalam penelitian ini, dilakukan dengan menggunakan metode sol gel. Proses sol gel diartikan sebagai preparasi material logam-oksida (misalnya dalam bahan keramik) dengan cara pembuatan sol, mengubah sol menjadi gel, dan penghilangan pelarut. Sol dapat disiapkan dari zat anorganik maupun zat organik. Gel akan terbentuk bila molekul-molekul prekursor berpolimerisasi membentuk rantai-rantai yang saling berikatan silang pada titik-titik tertentu menjadi makromolekul hingga pelarut terjebak di dalamnya. Wujud akhir adalah fasa padat makromolekul dan fasa cair pelarut yang kontinyu⁶⁹⁻⁷⁰). Selanjutnya sol-gel TiO₂ yang terbentuk ini digunakan sebagai bahan untuk immobilisasi substrat (bahan penyangga).

Substrat untuk immobilisasi TiO₂ yang digunakan pada penelitian ini adalah gelas konduktif (ITO) yang memiliki nilai hambatan rendah. Untuk meyakinkan bahwa konduktif gelas tidak mengalami kerusakan sebelum dan sesudah pelapisan TiO₂ maka perlu diukur nilai hambatannya. Nilai hambatan ITO sebelum dan sesudah pelapisan dapat dilihat pada Table 4.1.

Tabel 4.1. Nilai hambatan ITO

| Sebelum pelapisan TiO ₂ | | | Sesudah pelapisan TiO ₂ | | |
|------------------------------------|-------------|--------------|------------------------------------|-------------------------------------|--------------|
| No. | Yang diukur | Hambatan (Ω) | No. | Yang diukur | Hambatan (Ω) |
| 1. | ITO - ITO | 33,2 | 1. | ITO – kawat tembaga | 47,6 |
| 2. | ITO - ITO | 26,2 | 2. | ITO – TiO ₂ | 802 |
| 3. | ITO - ITO | 27,8 | 3. | TiO ₂ – TiO ₂ | 8.380.000 |

Nilai hambatan pada ITO sebelum dan sesudah pelapisan tidak mengalami perubahan yang nyata dan masih cukup kecil, ini menunjukkan bahwa ITO yang digunakan tetap baik dan tidak mengalami kerusakan. Nilai hambatan antar permukaan TiO_2 yang tinggi menunjukkan bahwa lapisan ITO telah tertutup oleh lapisan TiO_2 sehingga arus yang dihasilkan pada permukaan ini adalah arus-cahaya bukan arus karena proses elektrokimia murni akibat adanya kontak langsung antara larutan dengan ITO. Data pelapisan ini juga semakin diperkuat dengan semakin bertambahnya berat ITO, yang berasal dari lapisan tipis TiO_2 . Kenaikan berat ITO setelah pelapisan dapat dilihat pada Table 4.2, dengan rata-rata kenaikan berat TiO_2 sebesar 0,14 %, pengisian rata-rata $0,4653 \text{ mg/cm}^2$.

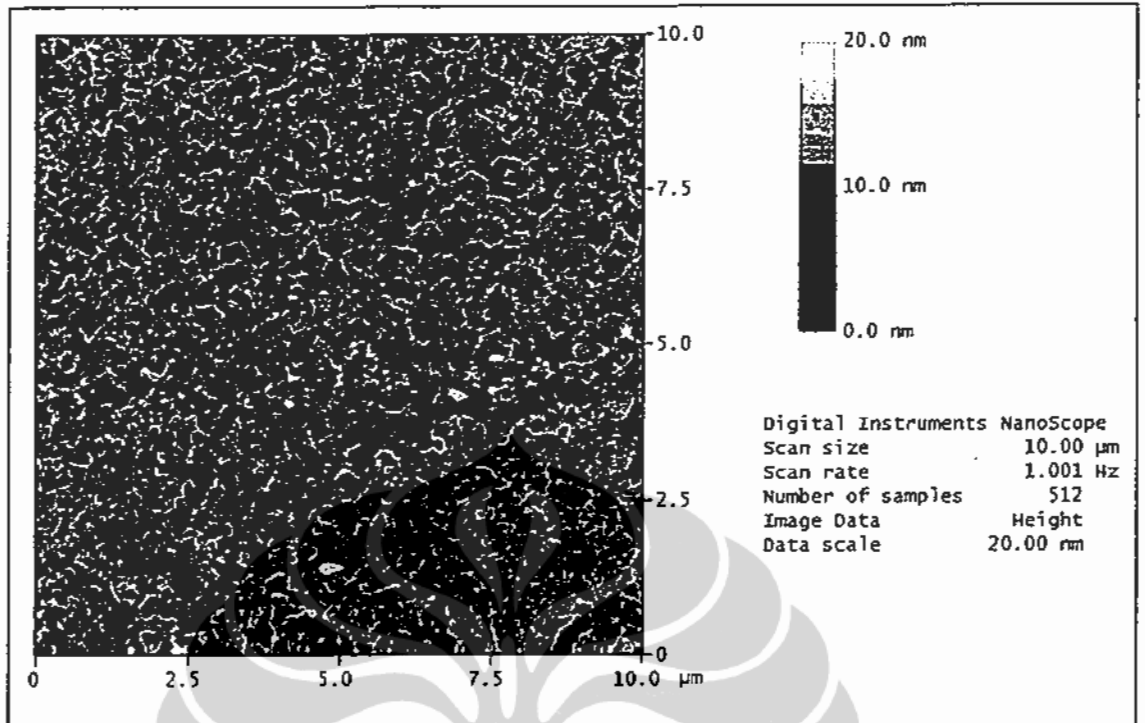
Tabel 4.2. Kenaikan berat ITO setelah dilapisi TiO_2

| No. | Berat awal (mg) | Berat setelah 5X lapisan (mg) | Selisih berat (mg) | % Kenaikan berat | Luas permukaan (cm^2) | Pengisian (mg/cm^2) |
|-----|-----------------|-------------------------------|--------------------|------------------|----------------------------------|--------------------------------|
| 1. | 833,2 | 834,3 | 1,1 | 0,13 | (0,8 x3,0) | 0,4583 |
| 2. | 853,0 | 854,2 | 1,2 | 0,14 | (0,8 x3,2) | 0,4688 |
| 3. | 857,9 | 869,1 | 1,2 | 0,14 | (0,8 x3,2) | 0,4688 |

Untuk memperoleh permukaan yang bersih, gelas ITO dicuci dengan detergen, air, kloroform, dan etanol. Dengan tujuan menghindari dissolusi asam dari lapisan yang terbentuk, waktu pencucian dijaga kurang dari 30 dtk. Konduktifitas dari substrat diuji sebelum dan setelah perlakuan untuk meyakinkan tidak ada perubahan konduktivitas yang diamati selama pengukuran. Setelah pra perlakuan, ITO glass di *dip-coating* dengan larutan koloid dan dikeringkan di udara bebas. ITO yang terlapisi selanjutnya dikalsinasi di dalam tanur pada suhu 450 °C selama 2 jam. Selanjutnya dikarakterisasi dengan AFM, Spektrofotometri UV-Vis dan juga XRD untuk memperoleh identitas struktur kristal TiO₂.

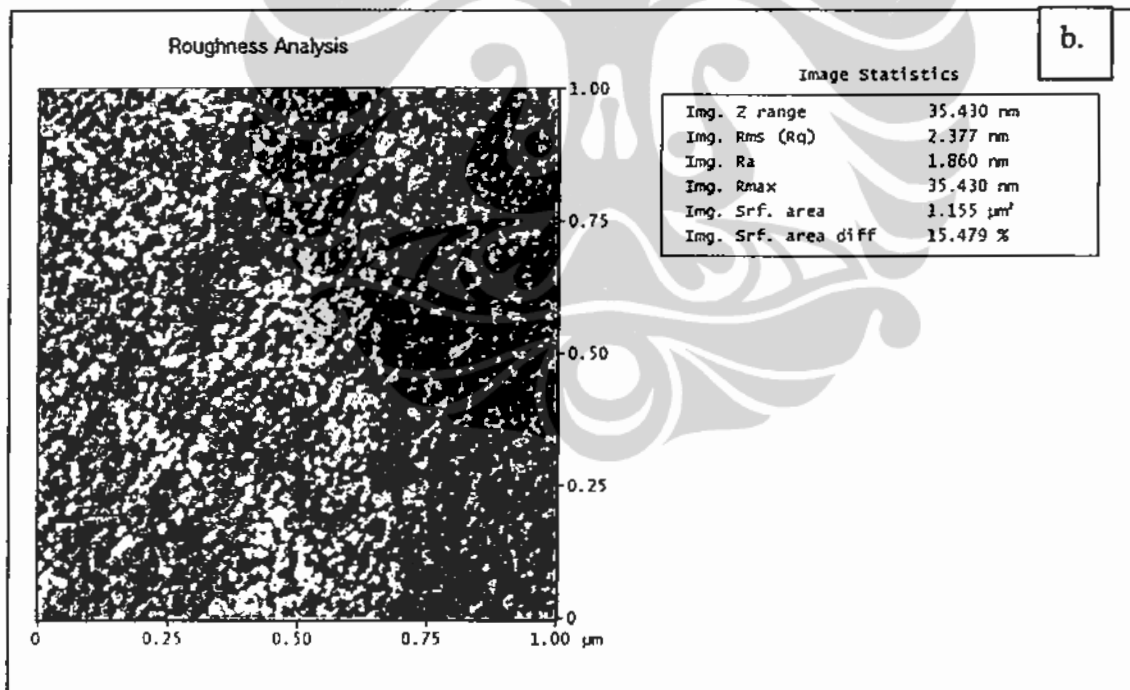
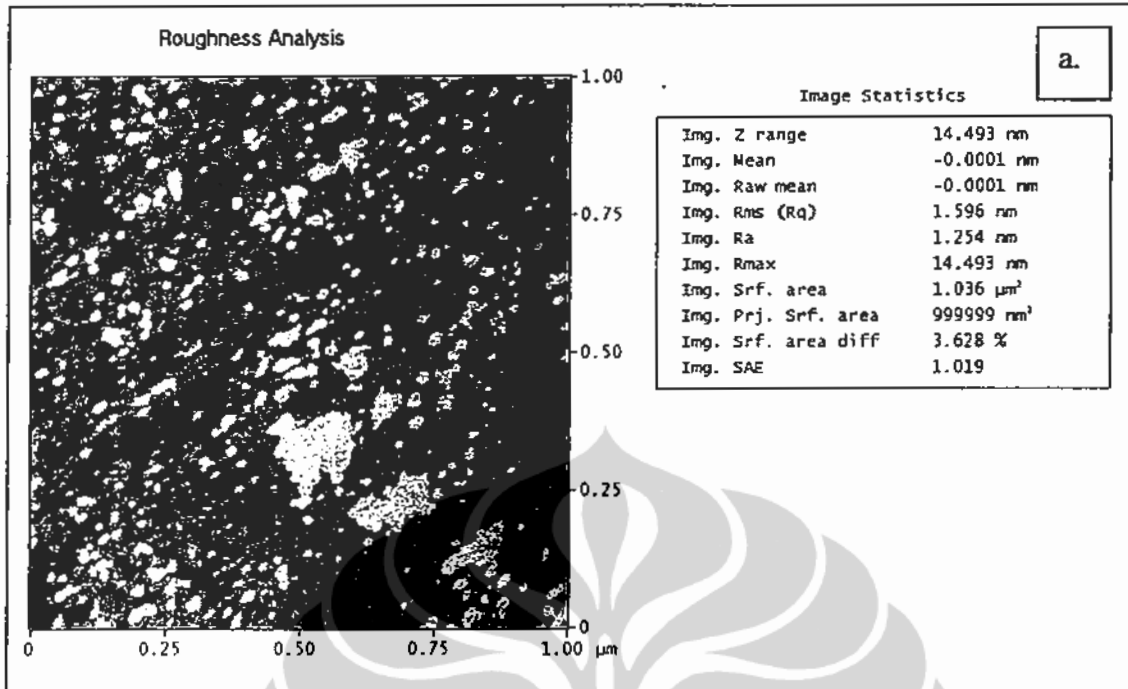
4.3 Karakterisasi Elektroda Lapis Tipis dengan AFM

Substrat yang digunakan untuk preparasi elektroda berlapis partikel TiO₂ berukuran nano adalah ITO yang dapat menghantarkan arus listrik dari dan ke permukaan katalis. Setelah dilakukan pengukuran hambatan dari substrat penghantar ini dilakukan karakterisasi permukaan dengan AFM. Karakterisasi permukaan ini penting dilakukan untuk observasi kekasaran lapisan penghantar. Walaupun konduktif gelas ITO ini diperoleh secara komersial atau buatan industri yang terkontrol secara optimum akan tetapi kekasaran (*roughness*) permukaan masih dapat teramati dengan baik dengan ketinggian lapisan maksimum 10 nm sebagaimana terlihat pada skala bagian kanan atas pada Gambar 4.2.



Gambar 4.2. Gambar AFM pada penampakan dari atas (*tapping mode*) dari lapisan ITO (*scan range* $1,0 \times 1,0 \mu\text{m}^2$, *vertical scale*: 20 nm).

Sementara itu Gambar 4.3 menunjukkan gambar AFM dari lapisan tipis TiO_2 yang dibuat. Gambar tersebut merupakan tampilan arah atas dari *roughness analysis*. Hasil pengukuran dari parameter yang dianalisis dapat dilihat pada Tabel 4.3.

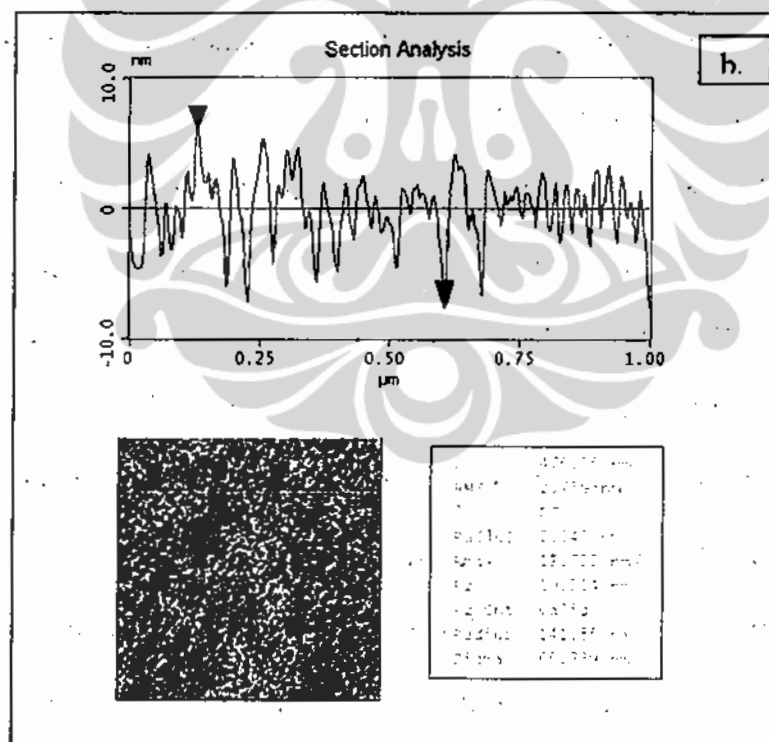
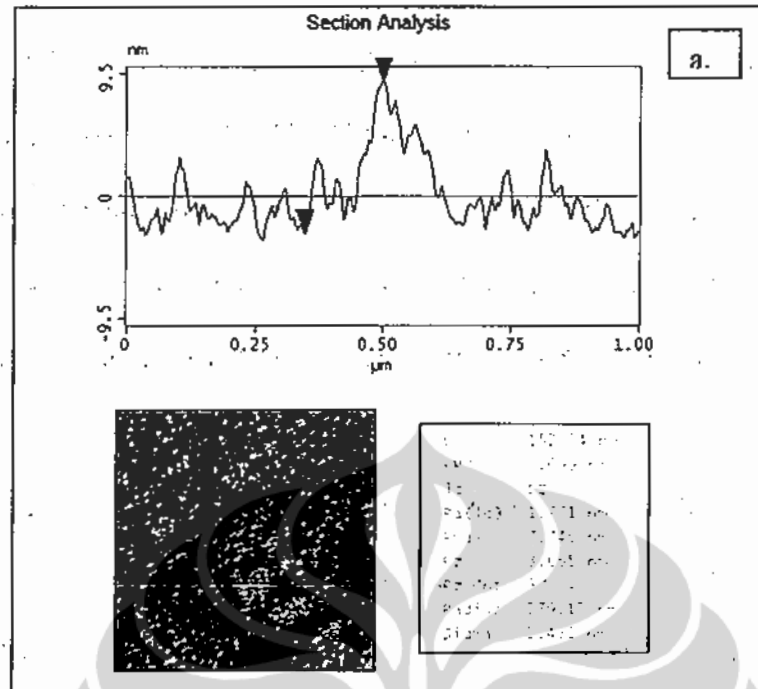


Gambar 4.3. Gambar AFM: Topografi dan *roughness analysis* pada penampakan dari atas (*tapping mode* pada *scan range* $1,0 \times 1,0 \mu\text{m}^2$, *vertical scale*: 20 nm) dari lapisan TiO_2 sol-gel yang dipreparasi dengan cara (a) Metode refluks hidrotermal; (b). Metode penambahan template triton x-100 dan dikalsinasi pada 450°C .

Ada dua metode sintesis yang dilakukan pada penelitian ini yaitu perlakuan refluks, hasil hidrólisis prekursor TTIP, selama 3 x 24 jam pada suhu 80 °C dan penambahan template triton x-100. Hasil preparasi lapisan tipis TiO₂ memungkinkan lapisan *nanostructure* dapat diobservasi melalui AFM dengan beberapa parameter, seperti *surface roughness analysis*, *root mean square (RMS)*, *mean roughness (Ra)*, *height of particle (Rmax)*, *surface area* dan *surface area difference* antara image dua dimensi dan image tiga dimensi yang dapat dilihat pada Tabel 4.3. Parameter lainnya adalah *section analysis* termasuk *height distance*, *surface distance*, *horizontal distance*, RMS dan Ra yang ditandai dengan tanda garis, yang dapat dilihat pada Gambar 4.4 dan Tabel 4.3.

Tabel 4.3. *Roughness dan Section Analysis* dari permukaan TiO₂

| Parameter | RMS (nm) | Ra (nm) | Rmax (nm) | Surf. Area (µm ²) | Surf. Area. Diff(%) | Surface dist (nm) | Horizont distance (nm) |
|-----------------------|----------|---------|-----------|-------------------------------|---------------------|-------------------|------------------------|
| Roughness | | | | | | | |
| Refluks Hidro | 1,596 | 1,524 | 14,493 | 1,036 | 3,628 | - | - |
| Template Triton X-100 | 2,377 | 1,860 | 35,430 | 1,155 | 15,48 | - | - |
| Section | | | | | | | |
| Refluxs Hidro | 3,099 | 1,771 | 7,746 | - | - | 157,45 | 152,34 |
| Template Triton X-100 | 2,759 | 2,043 | 12,722 | - | - | 519,58 | 476,56 |



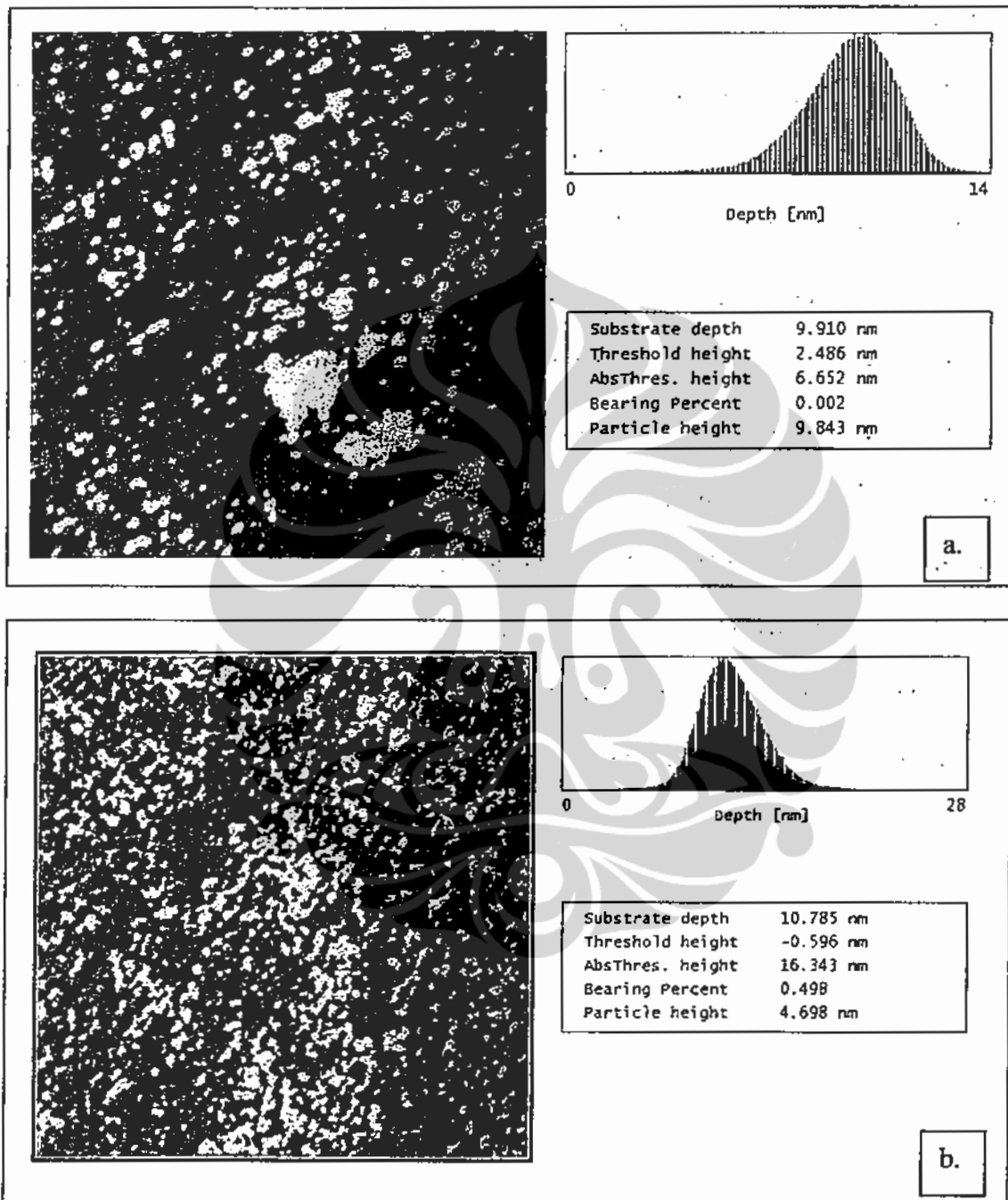
Gambar 4.4. Gambar AFM:Topografi dan *section analysis* (scan range $1,0 \times 1,0 \mu\text{m}^2$, vertical scale: 20 nm) dari lapisan tipis TiO_2 yang dipreparasi dengan cara (a). Metode refluks hidrotermal; (b). Metode penambahan template triton x-100, dan dikalsinasi pada 450°C .

Hidrolisis alkoksida mengikuti reaksi umum berikut $M(OR)_4 + 4H_2O \rightarrow M(OH)_4 + 4ROH$ [dalam hal ini, $M = Ti$ dan $R = CH(CH_3)_2$]. Pada keadaan ini, sol yang terbentuk ditransformasikan secara perlahan menjadi gel (sol-gel process). Proses terbentuknya gel dapat diikuti dengan pengamatan secara visual. Hal ini penting untuk memperoleh lapisan transparan dan lapisan yang rata.

Fundamental dari proses kimia yang terlibat dalam sol-gel didasarkan pada reaksi hidrolisis dan kondensasi, yang mengantarkan pada terbentuknya *macromolecular network*. Jika hidrolisis berjalan lambat (misalnya pada larutan encer dan penambahan surfaktan) atau pada perlakuan proses *dip-coating* pada tahap awal, hasil lapisannya sangat tipis, relatif halus, tidak ada serapan sinar dan memungkinkan untuk berbagai macam aplikasi. Sebaliknya, kecepatan hidrolisis yang tinggi cenderung akan membentuk agregat yang besar, konsekuensinya akan mempercepat proses pengendapan dan pembentukan sol mencapai tahap pembentukan gel sangat cepat, yang tidak dikehendaki pada aplikasi coating pada industri (*low "self life"*). Pengamatan ini secara jelas menunjukkan bahwa sifat lapisan dan *surface roughness* diperoleh atau dapat dikontrol dari keseimbangan beberapa faktor yang memainkan peranan penting, antara lain adalah laju hidrolisis yang optimum.

Gambar 4.5 secara umum menunjukkan bahwa lapisan TiO_2 yang dipreparasi memberikan karakteristik permukaan dari kedalaman/tinggi yang tidak merata. Diamati bahwa kedalaman lapisan maksimum sekitar 9,9 nm dan 10,8 nm dengan *particle height* 9,8 nm dan 4,8 nm untuk masing-masing film

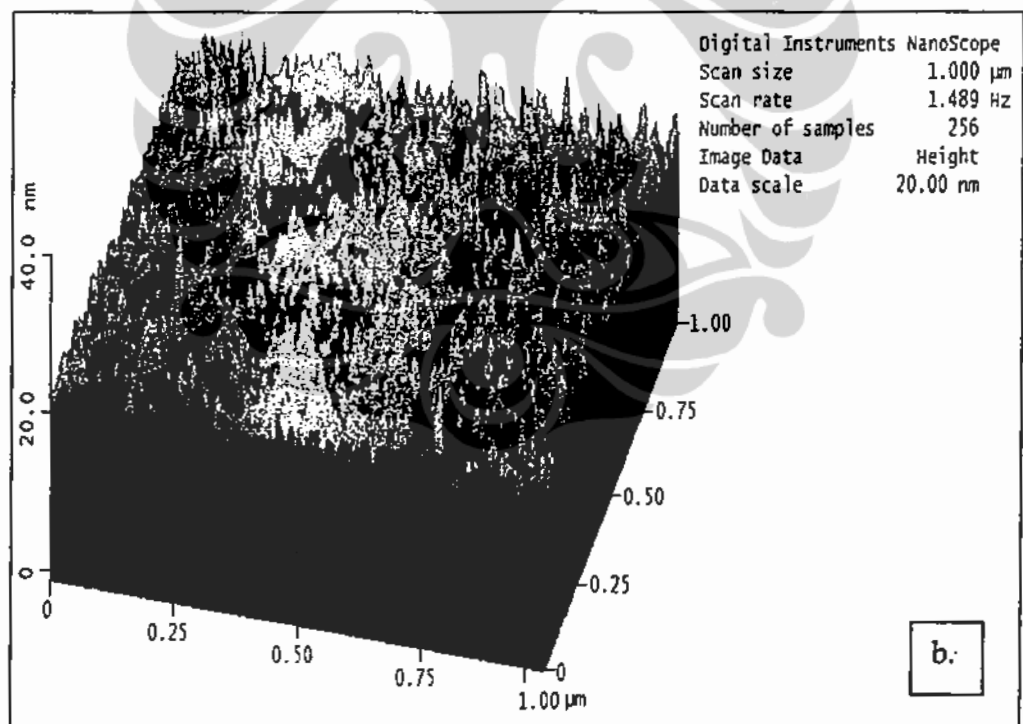
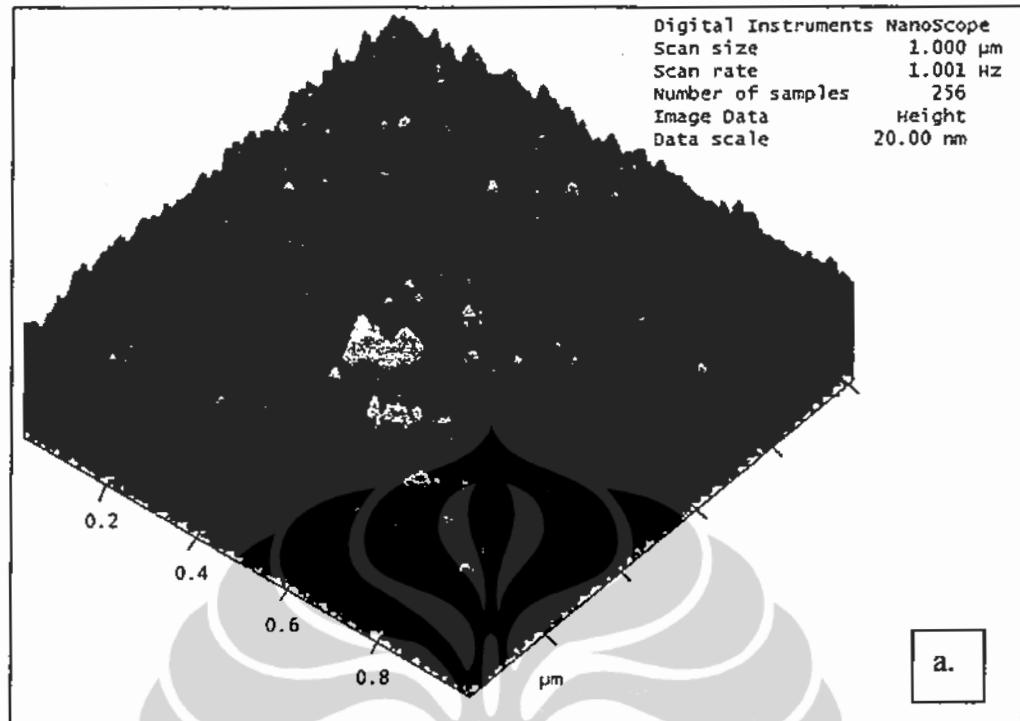
yang dibuat dengan metode refluks hidrotermal dan penambahan template triton x-100.



Gambar 4.5 Gambar AFM dilakukan pada (scan range $1,0 \times 1,0 \mu\text{m}^2$, vertical scale: 20 nm): Topografi dan particle size dari lapisan tipis TiO_2 yang dipreparasi dengan (a). Metode refluks hidrotermal; (b). Metode penambahan template triton x-100 yang dikalsinasi pada 450°C .

Histogram kedalaman/tinggi dari lapisan TiO₂ menunjukkan distribusi kedalaman/ketinggian yang relatif melebar. Keadaan ini merefleksikan nilai roughness RMS (standar deviasi dari nilai Z, Z adalah batasan tinggi total yang dianalisis dari lapisan), yang dapat mengindikasikan bahwa semakin luas distribusi ukuran partikel, semakin kasar lapisannya.

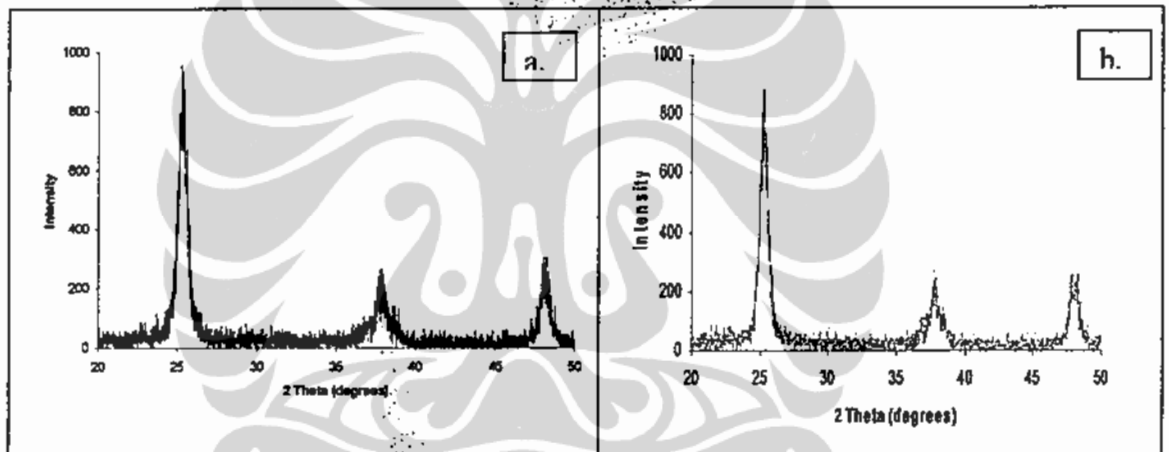
Pada kenyataannya, dengan kondisi preparasi yang dilakukan, diperoleh film dengan lapisan terdiri dari nanopartikel dengan penampakan topografi tiga dimensi seperti terlihat pada hasil foto AFM dari lapisan TiO₂ sol-gel, dari prekursor TTIP, yang disiapkan dengan dua metoda berbeda (sol-gel refluks, dan sol-gel x triton) tetapi sama-sama dikalsinasi pada 450 °C (Gambar 4.6). Secara umum metode refluks hidrotermal memberikan distribusi partikel yang lebih baik dengan ketinggian partikel sekitar kurang dari 10 nm, dan ini akan menjadi metoda pilihan untuk penyiapan film selanjutnya.



Gambar 4.6 Gambar AFM (scan range $1,0 \times 1,0 \mu\text{m}^2$, vertical scale: 20 nm): Topografi tiga dimensi dari lapisan tipis TiO_2 yang dipreparasi dengan cara (a). Metode refluks hidrotermal; (b). Metode penambahan template triton x-100, dan dikalsinasi pada 450°C .

4.4 Karakterisasi dengan XRD

Metode *dip-coating* digunakan untuk preparasi lapisan tipis pada substrat ITO glass dari sol-gel yang telah disintesis. Dengan metode ini, diperoleh lapisan TiO_2 dengan hasil yang baik pada permukaan. Lapisan dibuat dengan menggunakan campuran hasil hidrolisis TTIP (Titanium tetraisopropoksida), air dan asam nitrat yang memberikan hasil nanopartikel dengan diameter dan tinggi pada kisaran nanometer.



Gambar 4.7. Pola difraksi sinar-X dari prekursor TTIP yang dikalsinasi pada suhu $450\text{ }^\circ\text{C}$: a. Prekursor TTIP. b. Prekursor TTIP + Triton X-100.

Karakterisasi dengan alat XRD dilakukan untuk mendapatkan informasi struktur kristal TiO_2 hasil sintesis yang digunakan. Hasil analisis XRD katalis TiO_2 dapat dilihat pada Gambar 4.7. Pada gambar tersebut terlihat adanya puncak-puncak yang dapat memberikan informasi identitas dari bentuk kristal *anatase*. Bentuk kristal TiO_2 dapat diketahui dengan membandingkan nilai 2θ atau $d(\text{\AA})$ hasil pengukuran dengan kartu interpretasi data *anatase*. Nilai

d(Å) dari hasil pengukuran dan kartu interpretasi/standar data ditampilkan pada Tabel 4.4. Hasil pengukuran XRD menunjukkan adanya 3 buah puncak yang diidentifikasi dengan intensitas tertinggi pada skala pengukuran 2θ atau d(Å) 0-50 (degrees), yang bila dibandingkan dengan kartu interpretasi data menunjukkan bahwa TiO₂ hasil sintesis yang digunakan dalam penelitian ini merupakan kristal dengan struktur anatase. Hasil yang diperoleh ini dengan hasil penelitian Jiang *et al*, bahwa katalis TiO₂ yang disintesis dengan kalsinasi di bawah 500°C akan mempunyai struktur kristal anatase¹⁴⁾.

Tabel 4.4. Nilai hasil pengukuran data kristal sintesis TiO₂

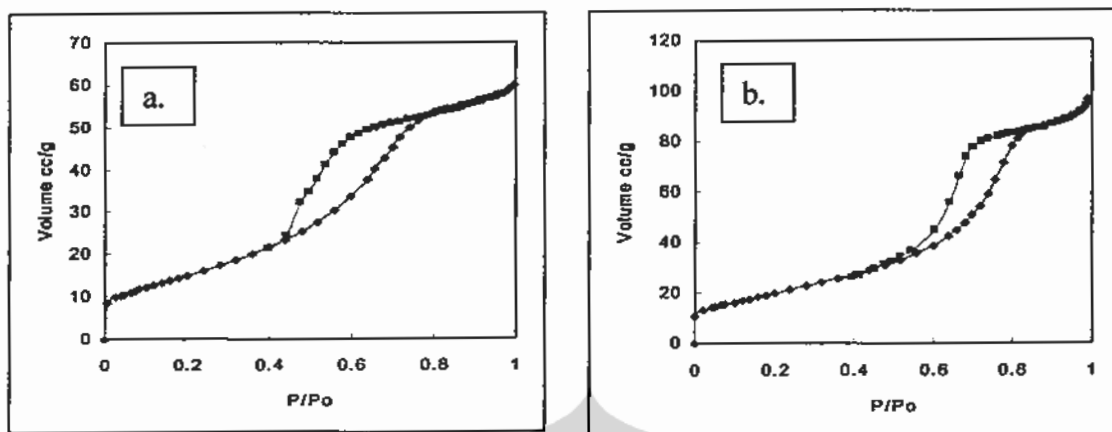
| Pengukuran Puncak | 2θ (degrees) | θ (degrees) | dhkl count Å | dhkl standard | Keterangan |
|---------------------------|---------------------|--------------------|--------------|---------------|------------|
| Puncak 1 d=101 | | | | | |
| Refluks hidro | 25,42 | 12,71 | 3,501 | 3,52 Å | Anatase |
| Template triton X-100 | 25,41 | 12,71 | 3,501 | | |
| Puncak 2 d=004 | | | | | |
| Refluks hidro | 38,02 | 19,01 | 2,37 | 2,37 Å | Anatase |
| Template triton X-100 | 37,89 | 18,95 | 2,36 | | |
| Puncak 3 d=200 | | | | | |
| Refluks hidro | 48,21 | 24,11 | 1,89 | 1,89 Å | Anatase |
| Template triton X-100 | 48,37 | 24,19 | 1,90 | | |

Pola difraksi sinar-X telah memberi konfirmasi bahwa TiO₂ yang telah dibuat didominasi oleh kristal anatase. Dari puncak difraktogram yang

diperoleh dan dengan bantuan persamaan Scherrer, dapat diprediksi ukuran partikel masing-masing kristalnya, yakni ukuran partikel yang disiapkan dengan metode refluks hidrotermal dan metoda penambahan template triton x-100 adalah masing-masing 9,64 nm dan 9,38 nm.

4.5. Karakterisasi dengan BET

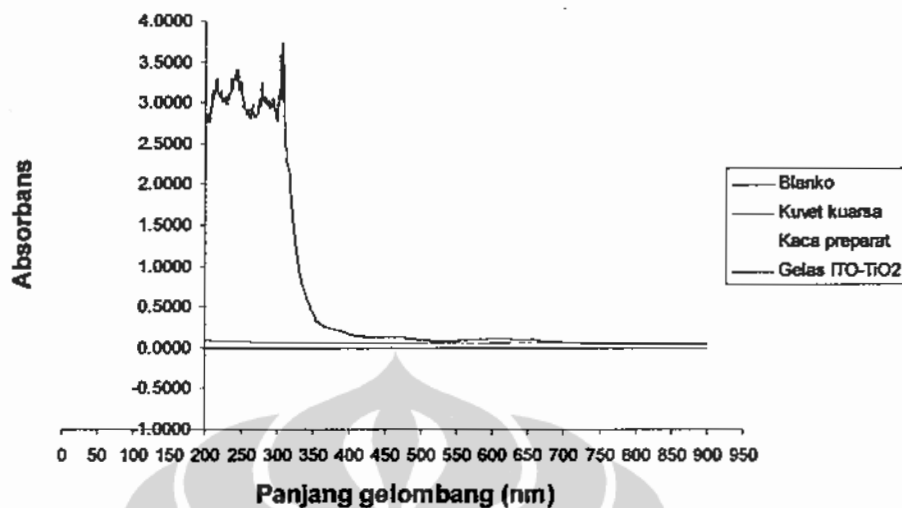
Adsorpsi isotermal BET digunakan untuk mengkarakterisasi permukaan TiO_2 yang dibuat. BET dikenal juga dengan nama Nitrogen Adsorption yang memfokuskan pada gaya ikatan gas terserap pada permukaan penyerap, tidak hanya terbatas pada lapisan tunggal saja. Karakterisasi sifat pori dan luas permukaan spesifik dari sampel dipelajari melalui analisis isoterm adsorpsi BET pada TiO_2 , yang dihasilkan dari proses sol-gel (dari prekursor TTIP), masing-masing dengan bantuan proses refluks hidrotermal dan bantuan template triton X-100, dan dikalsinasi 450°C (Gambar 4.8). Hasil menunjukkan bahwa TiO_2 yang digunakan dalam riset ini memiliki luas permukaan spesifik masing-masing $58,21 \text{ m}^2/\text{g}$ (sol-gel refluks) dan $74,04 \text{ m}^2/\text{g}$ (sol-gel x-Triton). Luas permukaan yang diperoleh ini adalah lebih besar dari pada Degussa P25 yang hanya $53,60 \text{ m}^2/\text{g}$ ¹⁴⁾.



Gambar 4.8. Grafik nitrogen adsorpsi pada katalis TiO_2 : a. Proses refluks hidrotermal. b. Penambahan template Triton X-100.

4.6. Karakterisasi dengan Spektrofotometer UV-Visible

Pengukuran serapan film TiO_2/ITO , yang telah difabrikasi dalam penelitian ini, dilakukan dengan Spektrometer UV-Visible pada rentang panjang gelombang dari 900 nm hingga 200 nm dan menghasilkan pola spektrum yang ditampilkan pada Gambar 4.9. Terlihat nilai serapan relatif rendah dan datar pada rentang panjang gelombang dari 900 nm sampai sekitar 450 nm. Kemudian tampak bahwa film tersebut mulai memberi serapan pada λ 410 nm dan terus meningkat sampai harga absorpsi sekitar 3 pada $\lambda = 320$ nm. Karakter serapan ini merepresentasikan identitas semikonduktor TiO_2 yang memiliki energi *band gap* antara 3 ~ 3,2 eV (kira-kira setara dengan λ 415 ~ 390 nm). Sementara itu gelas kuarsa dan gelas ITO (tanpa TiO_2) tidak memberikan nilai serapan pada daerah λ 900 ~ 200 nm. Karenanya gelas kuarsa-ITO cocok digunakan sebagai substrat/penyangga film TiO_2 untuk keperluan sensor COD yang dikembangkan.



Gambar 4.9. Serapan substrat sel sensor COD terhadap radiasi ultraviolet

4.7 Pengukuran Secara Fotoelektrokimia

Fundamental dari fotoelektrokimia dan fotokatalis heterogen pada semikonduktor telah didokumentasikan dengan baik^{1,4,5,9}. Studi ekstensif dari proses-proses oksidasi fotokatalitik pada permukaan TiO₂ untuk aplikasi yang bervariasi juga telah dilaporkan⁵⁻¹⁷. Pada studi ini, dilakukan pendekatan yang unik, dimana arus-cahaya awal dari sampel dapat diukur pada elektroda TiO₂ semikonduktor nanopartikel melalui proses degradasi oksidasi fotoelektrokimia^{5,9,15,16}. Dengan metode baru ini, secara sederhana degradasi bahan organik diukur dengan mengkuantifikasi langsung dari transfer elektron pada elektroda lapisan TiO₂ nanopartikel selama proses oksidasi fotoelektrokatalitik. Selanjutnya secara rinci dijelaskan proses terjadinya arus-cahaya awal dan arus-cahaya pada sel fotoelektrokatalitik yang dikembangkan untuk sensor COD.

4.7.1 Pembangkitan Arus-Cahaya

Ketika TiO_2 menyerap sinar, elektron semikonduktor dipromosikan ke pita konduksi (e_{cb^-}), dan hole ditinggalkan pada pita valensi (h_{vb^+}). Ditinjau dari posisinya mereka sangat dekat satu dengan lainnya sebagaimana disebut pasangan elektron-hole, dan mereka dengan mudah mengalami rekombinasi. Pada antarmuka bulk semikonduktor/elektrolit, medan listrik yang diberikan memisahkan posisi pasangan elektron/hole.

Pada permukaan TiO_2 nanopartikel sistem serbuk, elektron tersebut terperangkap oleh gugus permukaan tetapi dari segi posisinya masih sangat dekat satu dengan yang lainnya¹⁶⁾. Dalam sistem seperti ini, efisiensi reaksi fotokatalisis tergantung pada kinetika reaksi permukaan, khususnya transfer elektron ke badan larutan. Untuk degradasi senyawa organik secara fotokatalitik dalam air pada sistem serbuk, akseptor elektron, seperti oksigen, diperlukan untuk menghilangkan fotoelektron dari permukaan katalis. Reaksi oksidasi dari senyawa organik oleh fotohole yang ditangkap permukaan dan reaksi reduksi dari akseptor elektron terjadi pada partikel yang sama. Pelambatan dari salah satu proses akan memfasilitasi rekombinasi dari fotoelektron dan fotohole²¹⁾, menyebabkan reaksi fotokatalisis tidak dapat berlangsung.

Pada pendekatan penelitian ini, TiO_2 nanopartikel diimmobilisasi ke dalam substrat yang menghantar, membentuk elektroda berlapis TiO_2 nanoporous. Elektroda tersebut memiliki luas permukaan yang besar dan TiO_2 fotokatalis nanopartikel mampu memfasilitasi oksidasi fotokatalitik dari senyawa organik yang melebihi oksidasi air. Elektroda berlapis TiO_2

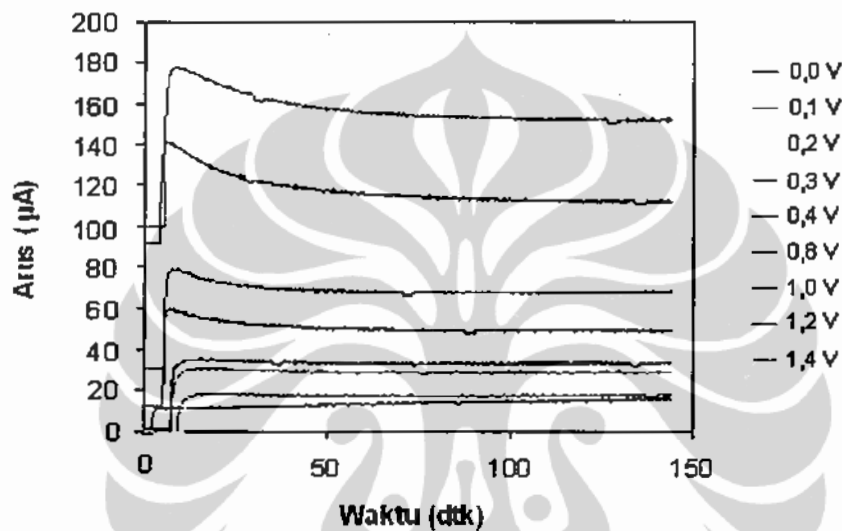
nanopartikel ini digunakan sebagai elektroda kerja dalam sel fotoelektrokimia dengan sistem tiga elektroda. Dengan memberikan potensial bias positif (+0,1 V) pada elektroda kerja dan iluminasi sinar UV maka oksidasi fotokatalitik dari senyawa organik akan berlangsung pada elektroda kerja.

Dalam sistem fotoelektrokimia ini fotoelektron yang terbentuk, melewati sirkuit eksternal, dipaksa mengalir ke elektroda bantu, dimana akan terjadi reduksi dari air atau oksigen (Gambar. 4.1). Arus-cahaya ini dimonitor dan memberi pengukuran langsung dari oksidasi senyawa organik pada permukaan elektroda kerja, dan digunakan sebagai sinyal analitik.

4.7.2 Optimasi Arus-Cahaya

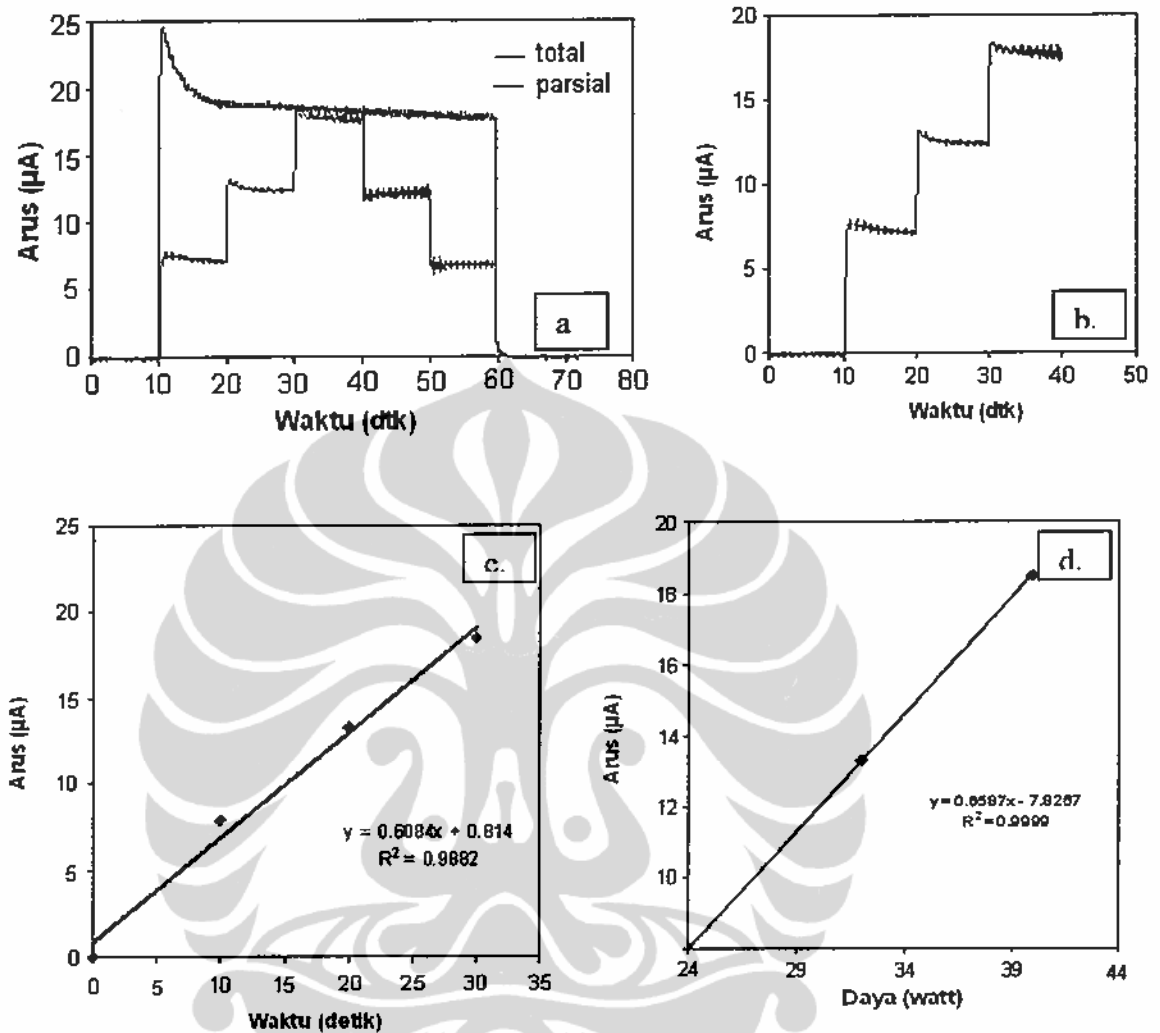
Pemberian bias potensial berfungsi untuk mencegah rekombinasi pasangan elektron-hole dan sebagai gaya luar untuk melepas fotoelektron dengan mengalirkan elektron melalui elektroda bantu. Untuk menentukan nilai bias potensial terbaik dilakukan investigasi pemberian bias potensial mulai dari 0,0 V sampai 1,4 V. Dari deretan pemberian bias potensial tampak bahwa semakin besar bias potensial yang diberikan akan menghasilkan arus-cahaya yang lebih tinggi pula sebagaimana yang ditunjukkan pada Gambar 4.10. Pada bias potensial yang rendah (0,1-0,3 V) arus pada titik awal adalah disekitar nol. Sementara pada potensial bias yang lebih tinggi arus pada titik awal cukup tinggi, yang akan memberikan arus latar belakang yang mengganggu pengukuran selanjutnya. Pada potensial antara 0,1 V dan 0,3 V, yang memberikan bentuk amperogram yang terbaik adalah potensial 0,1V yaitu terjadinya kenaikan secara drastis ketika pemberian cahaya UV dan menurun

secara perlahan hingga membentuk garis yang datar. Oleh karenanya dipilih bias potensial sebesar 0,1 V sebagai bias potensial yang diaplikasikan pada penelitian ini, dengan pertimbangan bahwa pada potensial tersebut akan memudahkan penghitungan nilai muatan (Q, integrasi kurva i vs t) karena lebarnya daerah kerja yang tersedia untuk kenaikan konsentrasi pengukuran.



Gambar 4.10 Profile respon arus variasi potensial pada KHP dalam NaNO_3 0,1 M, scan rate 0,5 V/h dengan elektroda lapisan tipis TiO_2 Sol-gel.

Cahaya, sebagai pemicu reaksi fotokatalisis, perlu diinvestigasi untuk mengetahui besaran intensitas cahaya yang diperlukan untuk memperoleh hasil arus-cahaya yang baik. Diasumsikan besaran arus-cahaya merepresentasikan jumlah pasangan elektron dan hole yang terbentuk. Diamati bahwa (Gambar 4.11 d), besarnya arus-cahaya proporsional dengan intensitas cahaya UV yang diberikan.



Gambar 4.11 Profile intensitas dengan respon arus pada KHP dalam NaNO_3 0,1 M, potensial 0,1 V, scan rate 0,5 V/h dengan elektroda lapisan tipis TiO_2 Sol-gel. Intensitas parsial: 6 x 4 watt; 8 x 4 watt; 10 x 4 watt: Arus total dan parsial (a) Arus parsial (b); Plot Arus terhadap waktu (c); Plot arus terhadap Intensitas UV (d).

Oleh karena itu intensitas cahaya yang tinggi harus digunakan. Namun dalam prakteknya, tingginya intensitas cahaya yang diberikan sering menimbulkan masalah stabilitas sistem, yang mengakibatkan reproduibilitas yang kurang baik. Selanjutnya, pada studi ini, intensitas cahaya yang dipilih adalah lampu black light 10 x 4 W.

Gambar 4.11a menjelaskan bahwa pada detik ke-10, dari saat lampu UV dihidupkan, terjadi kenaikan arus yang cukup tinggi, kemudian pada detik ke-60 lampu UV dimatikan, terjadi penurunan arus yang drastis menuju ke kondisi semula. Sejalan dengan itu pemberian cahaya UV parsial yaitu lampu dihidupkan secara bertahap, juga menunjukkan kenaikan yang linier dan penurunan yang linier ketika dimatikan secara bertahap sesuai rentang waktu kenaikan tadi. Fenomena ini menunjukkan munculnya arus-cahaya yaitu arus listrik yang muncul karena adanya sinar UV, proporsional dengan jumlah/fluk foton. Intensitas cahaya menentukan laju pembentukan fotoelektron dan fotohole. Pada intensitas yang rendah, besarnya arus cahaya biasanya naik linier dengan intensitas, sampai intensitas tertentu dimana terjadi kejenuhan sehingga naiknya intensitas tidak dibarengi dengan naiknya arus-cahaya.

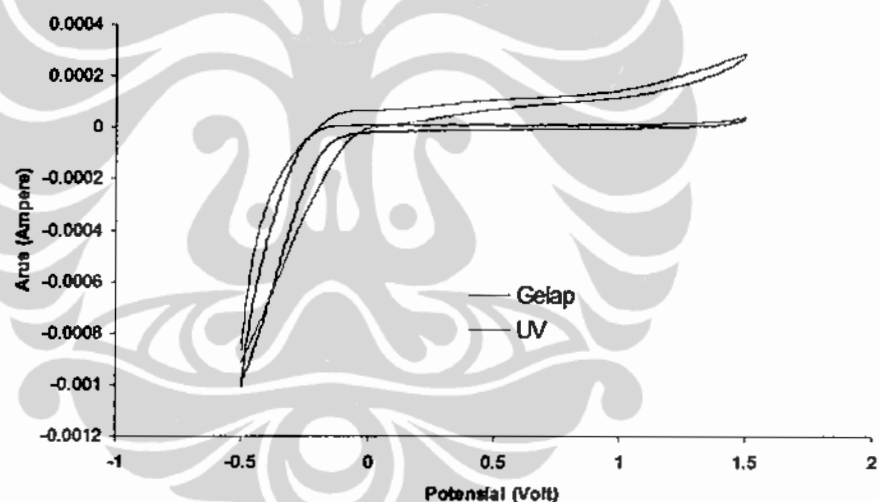
Dari Gambar 4.11a,b,c terlihat bahwa pada detik ke-10 dari pemberian cahaya dengan daya 24 watt, terjadi kenaikan arus-cahaya, lalu pada detik ke-20 dinaikkan lagi menjadi 32 watt, arus-cahaya juga naik lagi dan terakhir pada detik ke-30 diberikan daya 40 watt juga terjadi kenaikan arus-cahaya. Hal ini menunjukkan bahwa intensitas yang digunakan berada pada daerah linier yang sangat baik dengan $R^2 = 0,9999$, yaitu naiknya intensitas sebanding dengan naiknya aktivitas fotokatalitik.

4.7.3 Respon antara Arus-Cahaya dan Potensial

Profil intensitas pada Gambar 4.11 diperkuat dengan hasil siklik voltametri pada Gambar 4.12, dimana pada kondisi gelap, arus yang

dihasilkan berada pada daerah nol, namun setelah diberikan sinar UV maka terjadi kenaikan arus yang disebut arus-cahaya.

Photocurrent (arus-cahaya), yaitu perbedaan antara arus yang diamati selama irradiasi dengan sinar UV dan yang diamati dalam keadaan gelap, yaitu dengan mengukur kecepatan dari muatan yang melintasi antara muka semikonduktor/elektrolit dan selanjutnya dapat diambil sebagai pengukuran dari kecepatan pembentukan $\cdot\text{OH}$ pada antarmuka. Arus-cahaya dari elektroda sol-gel TiO_2 sebagai fungsi dari applied potensial yang diukur ditunjukkan pada Gambar 4.12.

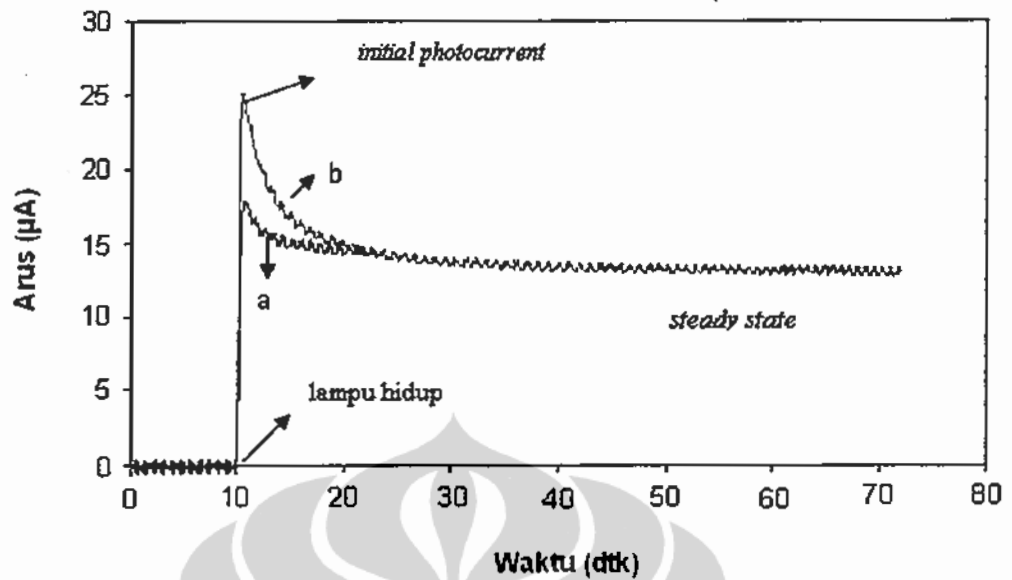


Gambar 4.12. Respon antara arus dan potensial dari lapisan tipis TiO_2 Sol-gel: Siklik voltametri NaNO_3 0,1 M dengan scan rate 100 mV/s dan potensial -0,5 sampai 1,5 V.

Dari hasil siklik voltamogram tersebut di atas terlihat bahwa fotokatalitik pada sistem yang dibuat sudah berjalan dengan baik (sudah aktif).

4.7.4 Pengukuran Arus-Cahaya dan Muatan (Q)

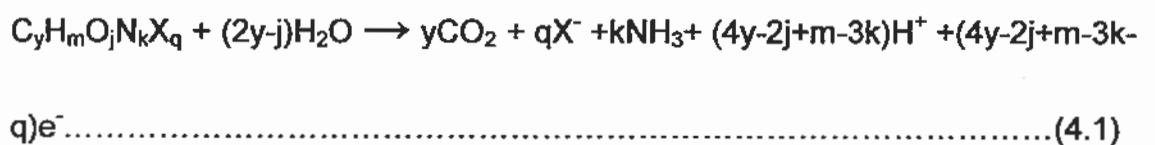
Gambar 4.13 menunjukkan satu set tipe profil arus-cahaya terhadap waktu yang diperoleh selama degradasi senyawa organik pada lapis tipis sel fotoelektrokimia. Kronologi terbentuknya *initial photocurrent* (arus-cahaya awal) dan *steady state photocurrent* dapat dilihat pada gambar tersebut yang sejalan dengan penjelasan pendekatan konseptual pada bagian 4.1. Dimana pada detik ke-0 lampu UV masih mati sehingga yang terjadi hanyalah proses adsorpsi dan tidak terlihat adanya arus listrik. Pada detik ke 10, lampu UV dihidupkan sehingga terjadi oksidasi senyawa organik pada lapisan permukaan TiO_2 , maka timbullah arus-cahaya awal yang tinggi. Selanjutnya terjadi difusi dari larutan bulknya (C_1') ke larutan pada lapisan C_1 yang telah habis teroksidasi sehingga konsentrasi pada lapisan C_1 akan naik kembali (lihat Gambar 4.1. untuk ilustrasi). Lapisan ini akan terus mengalami oksidasi sampai diperoleh arus yang mendatar (*steady state*) pada detik ke 25. Peristiwa ini berlangsung pada potensial konstan yang diberikan yaitu +0,1 V. Untuk blanko (kurva a) arus-cahaya yang dihasilkan murni dari oksidasi air, sementara arus-cahaya yang diamati dari larutan sampel mengandung senyawa organik (kurva b) terdiri dari dua komponen arus, satu dari oksidasi fotoelektrokatalitik dari zat organik dan yang lain dari oksidasi elektrolit lain dalam air. Ketika semua bahan organik dalam sampel dikonsumsi, arus-cahaya dari larutan sampel drop ke tingkat yang sama dengan blanko.



Gambar 4.13 Profile respon arus dan waktu dari lapisan tipis TiO₂ Sol-gel. (a= NaNO₃ 0,1 M; b= NaNO₃ 0,1 M yang mengandung Senyawa organik).

Untuk periode waktu yang diberikan, muatan yang lewat untuk kedua blanko dan larutan sampel dapat diperoleh dengan integrasi dari arus-cahaya dengan waktu. Muatan Q berasal dari oksidasi organik dapat diperoleh dengan memperkurangkan muatan blanko dari muatan sampel, yang ditunjukkan sebagai area yang kosong (perbedaan kurva a dan kurva b) pada Gambar 4.13.

Oleh karena kemampuan oksidasi yang kuat dari fotohole, oksidasi fotokatalitik dari senyawa organik pada elektroda TiO₂ akan menghasilkan stoikiometri reaksi oksidasi dari senyawa organik seperti berikut:



Dimana N dan X masing-masing sebagai atom nitrogen dan atom halogen. Jumlah dari atom karbon, hidrogen, oksigen, nitrogen, dan halogen pada senyawa organik di representasikan sebagai y,m,j,k, dan q. Jumlah elektron dapat dihitung sbb:

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

Jumlah elektron transfer untuk oksidasi sempurna senyawa organik yang diteliti dapat dilihat pada Tabel 4.5.

Untuk mengurangi waktu degradasi dan untuk memaksimalkan efisiensi degradasi, degradasi katalitik fotoelektrokimia dari bahan organik telah dilakukan dalam lapisan tipis sel fotoelektrokimia. Proses ini analog dengan reaksi elektrolisis, dimana semua analit dielektrolisis, dan hukum Faraday dapat digunakan untuk mengkuantifikasi konsentrasi dengan mengukur muatan (Q). Jika muatan/arus yang dihasilkan adalah hasil dari degradasi fotoelektrokimia dari bahan organik maka:

$$Q = \int I dt = nFVC \dots \dots \dots (4.2)$$

Dimana n adalah jumlah elektron yang ditransfer selama degradasi fotoelektrokatalitik, yang setara $4y - 2j + m - 3k - q$ (lihat persamaan 4.1); I adalah arus-cahaya dari oksidasi senyawa organik; F adalah konstanta Faraday; V dan C adalah masing-masing volume sampel dan konsentrasi dari senyawa organik.

Muatan Q yang diukur adalah pengukuran langsung dari jumlah total elektron yang ditransfer yang dihasilkan dari degradasi sempurna dari semua

senyawa dalam sampel. Jika 1 molekul oksigen ekuivalen dengan 4 elektron yang ditransfer, maka nilai Q yang diukur dengan mudah dapat dikonversi ke dalam ekuivalen konsentrasi O₂ (atau kebutuhan oksigen).

Secara teknis pengukuran dan perolehan nilai Q dari Gambar 4.12 di atas dapat di jelaskan seperti berikut ini. Dalam larutan blanko dihasilkan arus-cahaya yang kecil, yang merupakan hasil oksidasi fotoelektrokatalitik elektrolit yang ada dalam air, dan arus-cahaya turun dengan cepat ke arus *steady state*. Dalam oksidasi KHP, dihasilkan arus-cahaya yang besar yang merupakan hasil oksidasi fotokatalitik KHP dan oksidasi fotokatalitik elektrolit lain didalam air. Penurunan arus-cahaya terus terjadi karena semakin habisnya senyawa organik dalam larutan akibat degradasi fotokatalitik. Ketika seluruh senyawa organik habis, arus-cahaya turun ke posisi *steady state* , yang sama dengan arus oksidasi elektrolit lain dalam air.

Untuk menentukan degradasi fotokatalitik dari senyawa organik perlu pengukuran muatan bersih (Q_{net}) karena degradasi fotokatalitik senyawa organik. Muatan bersih diperoleh dengan mengurangi muatan dari oksidasi fotokatalitik elektrolit lain dalam air terhadap muatan total karena oksidasi fotokatalitik senyawa organik dan elektrolit lain dalam air.

Tabel 4.5: Jumlah elektron transfer senyawa organik

| No | Senyawa | n |
|----|------------------------------|----|
| 1. | Glukosa | 24 |
| 2. | Asam Benzoat | 30 |
| 3. | Kalium Hidrogen Ftalat (KHP) | 30 |
| 4. | Hidroquinon | 26 |
| 5. | Glisin | 6 |
| 6. | Asam Suksinat | 14 |

Jika senyawa organik mengalami mineralisasi sempurna, maka oksidasi senyawa organik tersebut memenuhi persamaan (4.1) seperti dijelaskan di atas

Jumlah elektron yang ditransfer pada mineralisasi sempurna:

$$n = 4y - 2j + m - 3k - q \dots \dots \dots (4.3)$$

jumlah elektron transfer untuk beberapa senyawa organik dapat dilihat pada Hubungan kuantitatif antara muatan bersih dengan konsentrasi substrat mengikuti hukum Faraday.

$$Q = nFVC = (4y - 2j + m - 3k - q)FVC = kC \dots \dots \dots (4.4)$$

Untuk mendapatkan hubungan bahwa muatan bersih yang diperoleh dari mineralisasi fotokatalitik senyawa organik benar-benar mencerminkan tingkat degradasi maka diperlukan konsentrasi equivalent.

$$C_{eq} = nC = (4y - 2j + m - 3k - q)C \dots \dots \dots (4.5)$$

$$Q = FVC_{eq} = kC_{eq}$$

Plot Q terhadap C_{eq} diperoleh slope = k yang secara teoritis hanya dipengaruhi oleh volume sel

$$k = FV \dots \dots \dots (4.6)$$

Pada degradasi sempurna, Q merupakan ukuran jumlah total elektron yang dihasilkan dari mineralisasi sempurna seluruh senyawa di sampel

Karena 1 molekul oksigen ekuivalen dengan 4 elektron yang ditransfer

($O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O$) maka Q dapat dengan mudah dikonversi menjadi

konsentrasi oksigen sehingga nilai COD menjadi;

$$COD \text{ (mg/LO}_2\text{)} = \frac{Q}{4FV} \times 32.000 \dots \dots \dots (4.7)$$

Persamaan ini dapat digunakan untuk mengkuantifikasi nilai COD dari sampel selama muatan (Q) dapat diperoleh secara eksperimen sesuai dengan sel fotoelektrokimia yang digunakan, volume (V) adalah konstanta yang diketahui.

Untuk larutan atau standard yang diketahui konsentrasinya maka dapat dihitung Q teoritis

$$Q_{\text{theo}} = nFVC \dots \dots \dots (4.8)$$

Sehingga teoritis COD dapat dihitung dengan Q teoritis.

$$COD_{\text{theo}} = \frac{Q_{\text{theo}}}{4FV} \times 32.000 = 8.000 nC \dots \dots \dots (4.9)$$

4.7.5. Isothermal Adsorpsi

Muatan bersih (Q_{net}) telah diukur dengan mengintegrasikan arus-cahaya di antara periode degradasi sebagaimana dilihat pada Gambar 4.14, yang proporsional langsung pada jumlah sampel yang terserap. Sebagai model adsorpsi sederhana, model adsorpsi Langmuir biasanya digunakan untuk mempelajari sifat adsorpsi dari senyawa organik pada permukaan oksida logam⁹⁷⁾.

Diasumsikan sebagai struktur adsorpsi monolayer, kita dapat menunjukkan penutupan permukaan, θ , sebagai:

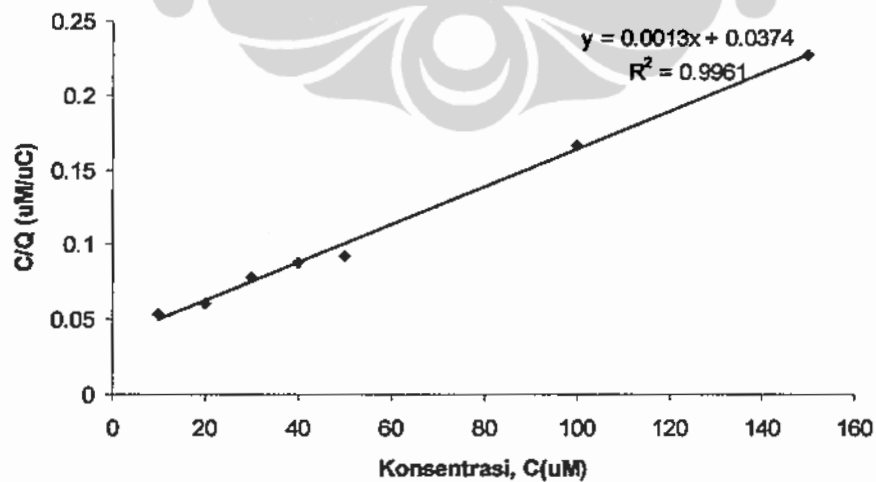
$$\theta = \frac{Q_{net}}{Q_{max}} \dots\dots\dots(4.10)$$

Dimana, Q_{net} adalah muatan bersih yang diperoleh dari oksidasi fotoelektrokimia dari adsorbat dan Q_{max} adalah maksimum muatan bersih pada 100% penutupan permukaan.

Persamaan isotermal Langmuir, selanjutnya dapat ditulis sebagai:

$$\frac{C}{Q} = \frac{1}{Q_{max}} C + \frac{1}{Q_{max} K} \dots\dots\dots(4.11)$$

Dimana C adalah konsentrasi dari adsorbat dalam larutan sampel dan K adalah konstanta kesetimbangan adsorpsi.



Gambar 4.14. Plot Isotermal adsorpsi dari KHP berdasarkan model adsorpsi Langmuir

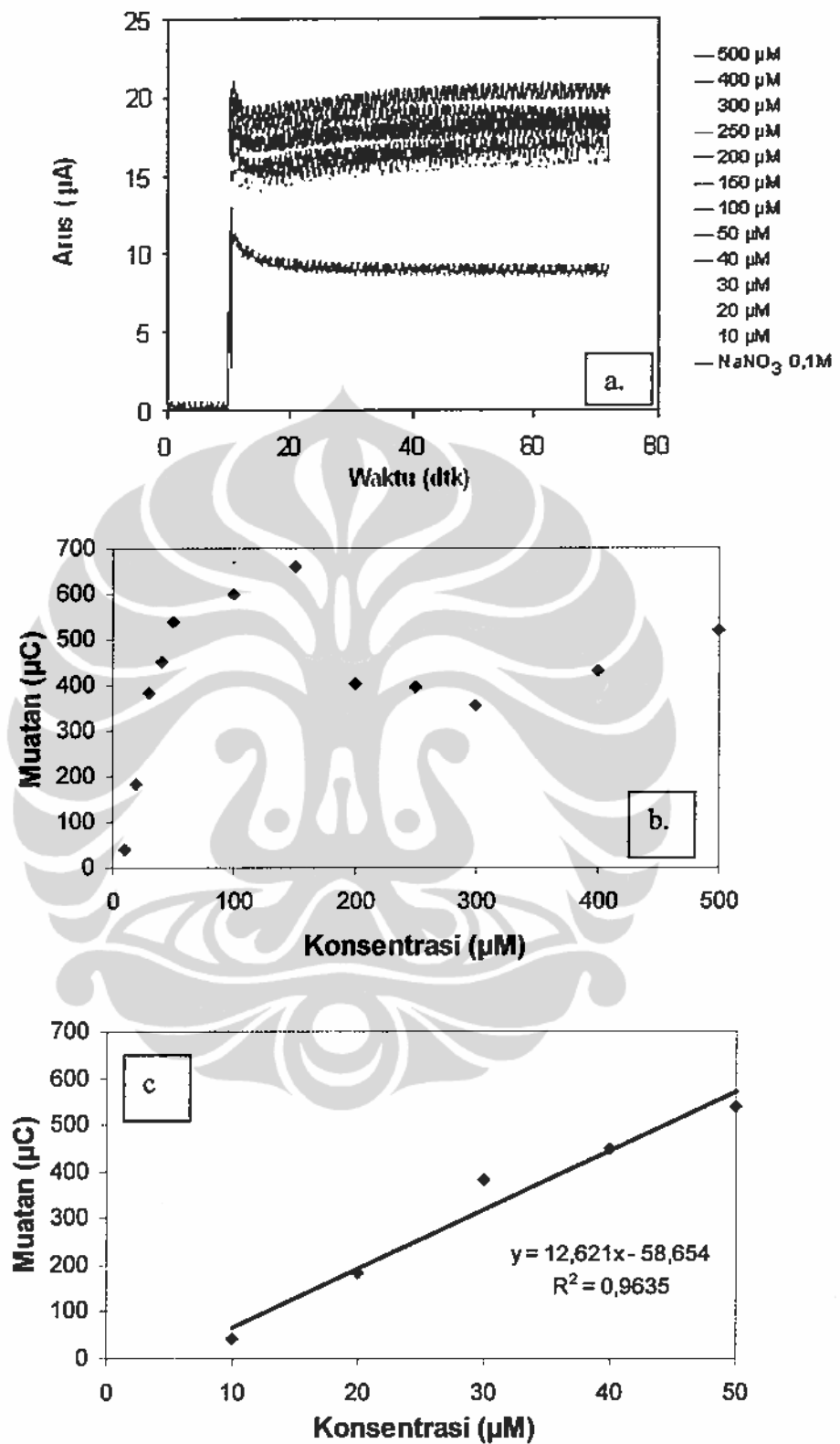
Pengolahan data yang diperoleh pada Gambar 4.14 sesuai model Langmuir dengan memplot C/Q vs C memberikan garis lurus dengan $R^2 = 0,9961$. Hal ini menjelaskan bahwa data adsorpsi sesuai model adsorpsi Langmuir pada daerah konsentrasi 10-150 μM . Muatan maksimum, $Q_{\text{max}} = 0,2273 \mu\text{C}$, diperoleh dari slope kurva. Penutupan permukaan θ dapat dihitung setelah Q_{max} ditentukan. Konstanta kesetimbangan adsorpsi, $K = 3,5 \times 10^4 \text{ M}^{-1}$ diperoleh dari perbandingan antara slope dan intersep dari kurva. Nilai K diperoleh dari metoda fotoelektrokimia yang mendekati adsorpsi KHP pada TiO_2 (degussa P25) yang diperoleh dari metode tradisional pada pH 3,6 yaitu $5 \times 10^4 \text{ M}^{-1}$. Kesesuaian dengan model adsorpsi Langmuir memberikan informasi bahwa adsorpsi ini adalah adsorpsi monolayer.

4.7.6 Operasional Analisis

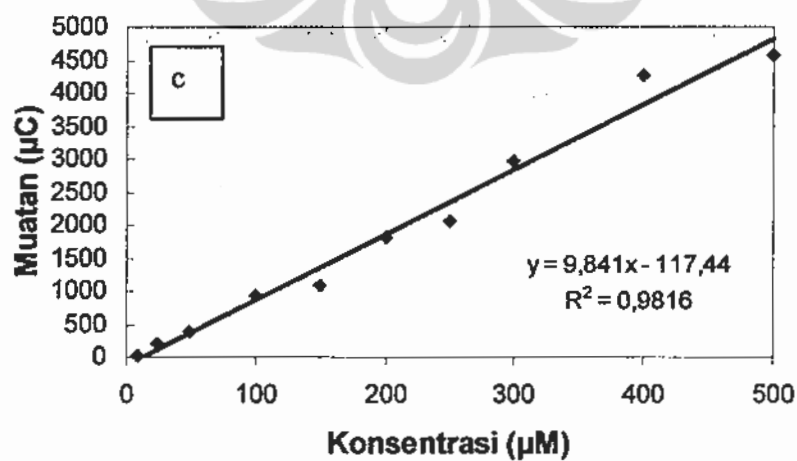
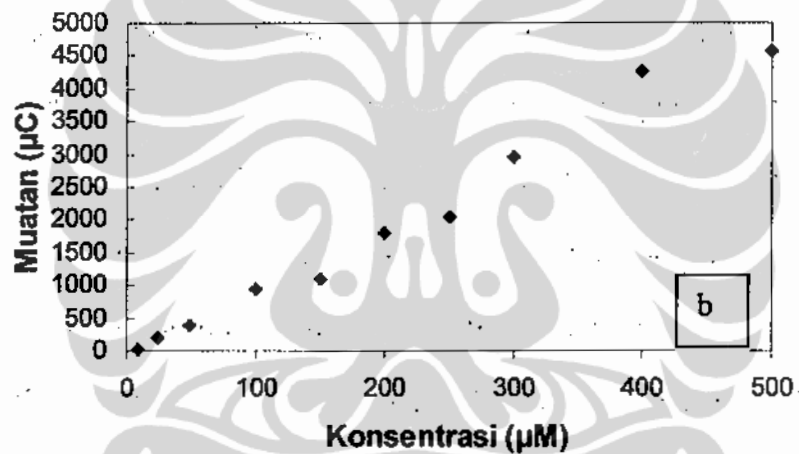
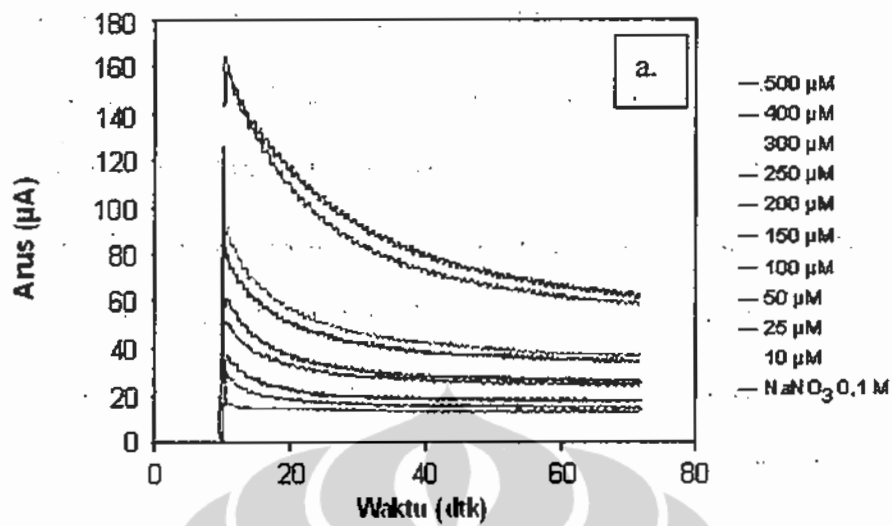
Untuk memvalidasi metodologi yang diusulkan maka telah dipelajari evolusi arus-cahaya, muatan Q pada berbagai konsentrasi dari berbagai senyawa organik termasuk KHP, sebagai bahan standar untuk pengujian metode standar COD. Hubungan antara muatan (Q) dan konsentrasi dari senyawa organik secara individu ditampilkan pada Gambar 4.15. Dapat dilihat bahwa semua senyawa organik yang diteliti, memberikan muatan yang proporsional secara langsung dengan konsentrasinya. Slope dari kurva diperoleh proporsional langsung dengan jumlah elektron yang ditransfer pada oksidasi sempurna senyawa organik selama proses degradasi berlangsung. Bukti ini membenarkan persamaan hukum Faraday untuk tipe proses

degradasi fotoelektrokatalitik. Ada enam jenis senyawa organik yang diteliti yaitu glukosa, glisin, hidroquinon, asam suksinat, asam benzoat dan KHP.

Secara umum dapat diamati bahwa dalam larutan blanko elektrolit, dihasilkan arus-cahaya yang kecil yang merupakan hasil oksidasi fotokatalitik elektrolit dalam air. Pada oksidasi senyawa organik, dihasilkan arus cahaya yang besar yang merupakan hasil oksidasi fotokatalitik senyawa organik dan oksidasi fotokatalitik elektrolit dalam air. Makin besar konsentrasi zat organik maka arus-cahaya yang dihasilkan juga semakin besar sampai akhirnya sampai pada konsentrasi jenuhnya. Pada KHP daerah linier adalah dari 10-50 μM masing-masing pada hubungan muatan terhadap konsentrasi dengan $R^2 = 0,9635$.



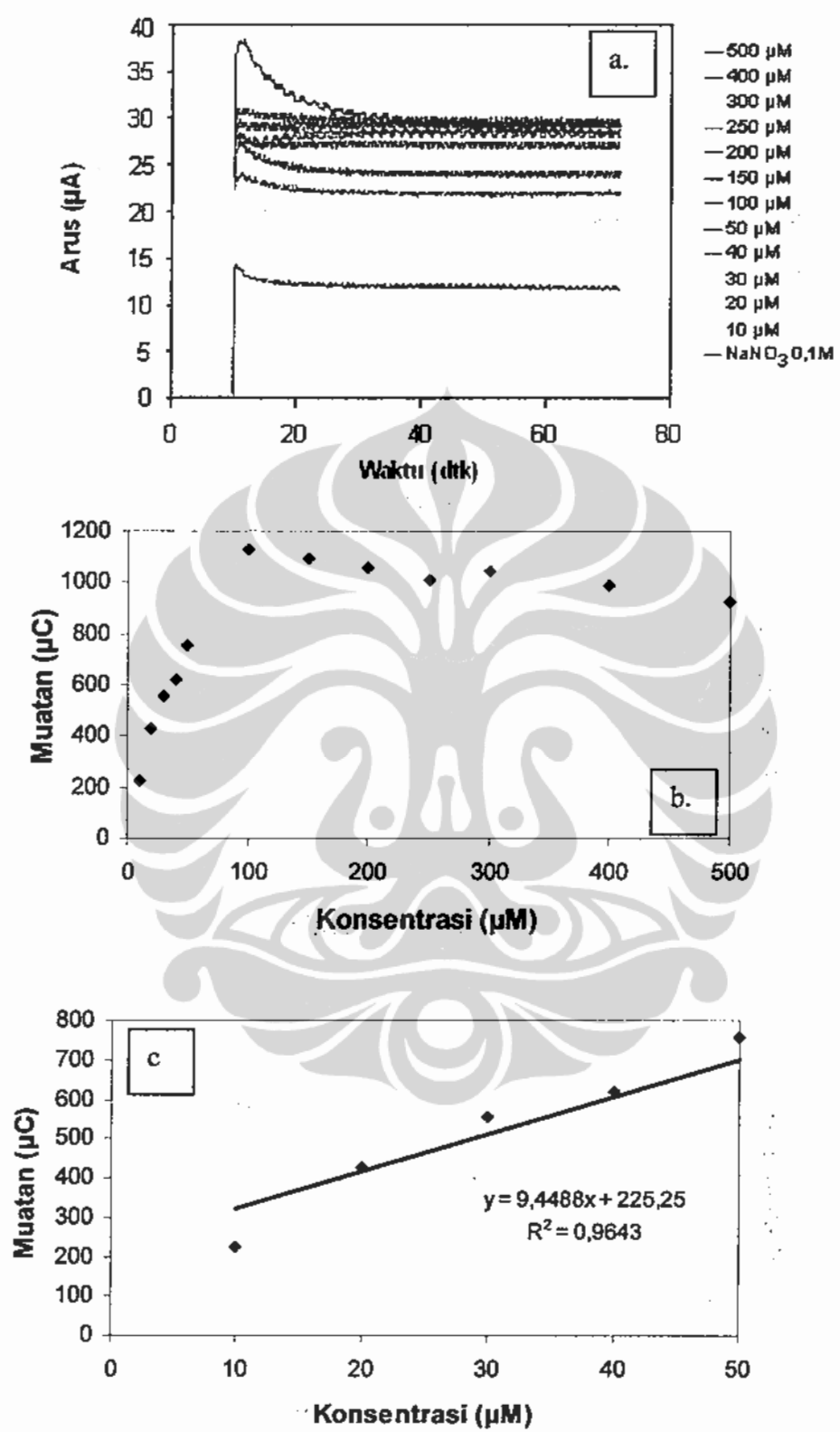
Gambar 4.15. KHP. a. Profile amperogram; b. Plot muatan dan daerah kerja konsentrasi; c. Linieritas muatan dan daerah konsentrasi.



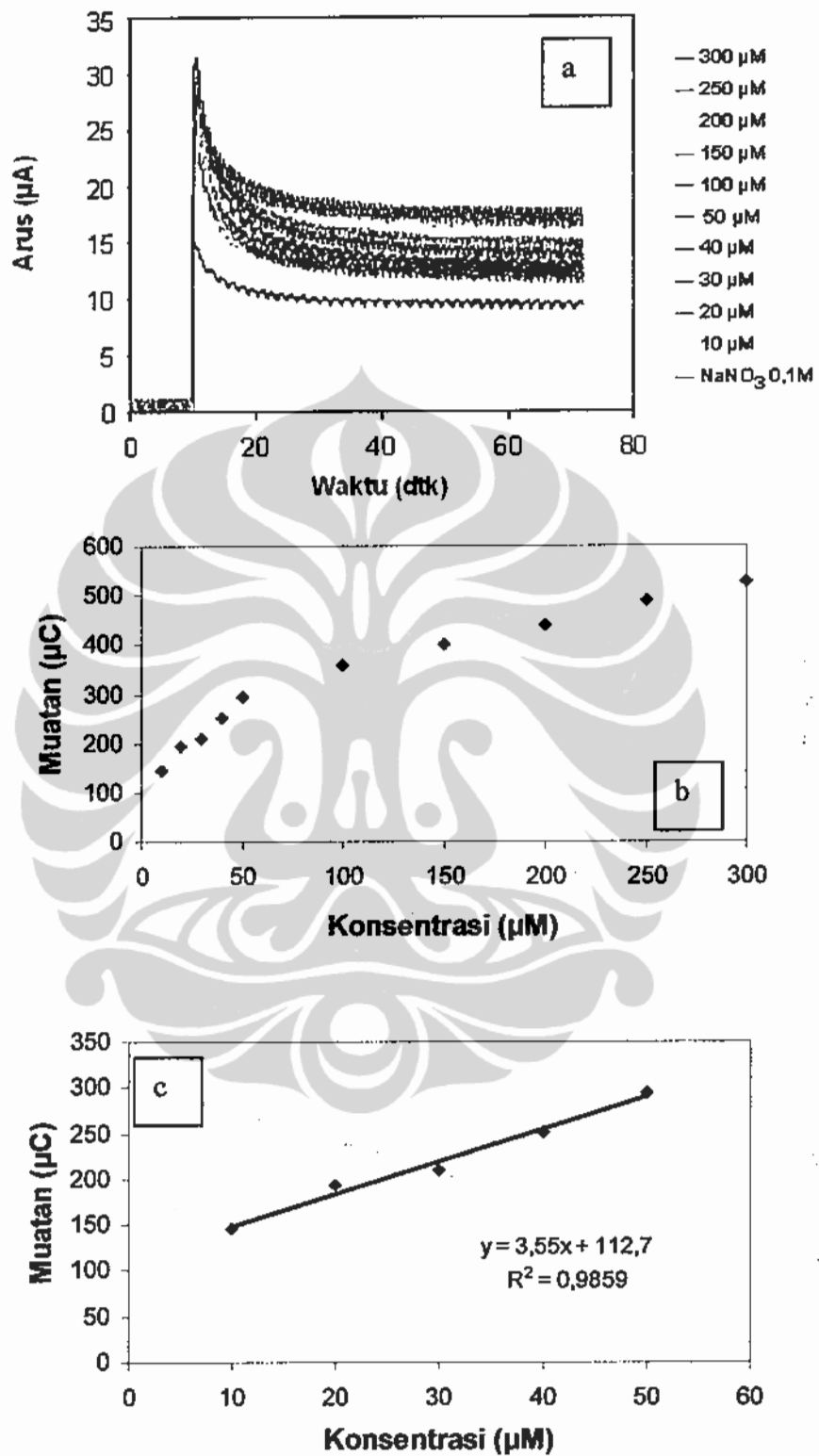
Gambar 4.16. Profil Glukosa. a. Profil amperogram; b. Plot muatan dan daerah kerja konsentrasi; c. Linieritas muatan dan daerah konsentrasi.

Gambar 4.16. menunjukkan bahwa semakin tinggi konsentrasi bahan organik, semakin tinggi pula arus yang dihasilkan, karena arus sebanding dengan muatan maka muatan yang dihasilkan juga semakin besar dengan naiknya konsentrasi. Untuk glukosa sebagai adsorbat lemah memperlihatkan hubungan yang linier antara muatan terhadap konsentrasi. Kisaran konsentrasi yang diujikan adalah dari 10 - 500 μM , dengan $R^2 = 0,9816$ untuk muatan terhadap konsentrasi.

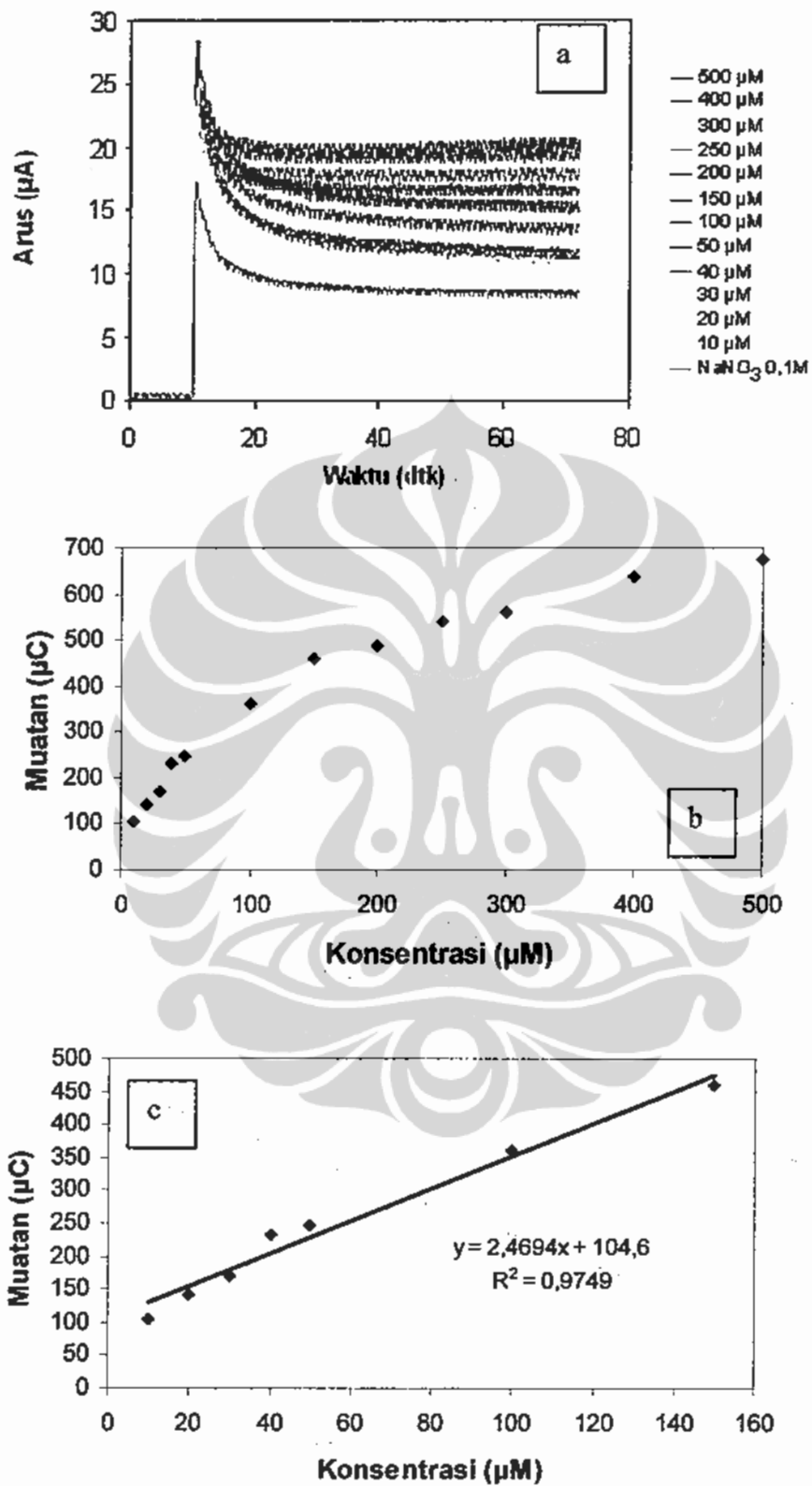
Pada adsorbat kuat juga terjadi hubungan yang sama seperti pada adsorbat lemah, dimana kenaikan konsentrasi linier dengan kenaikan arus dan muatan seperti yang ditunjukkan pada Gambar 4.17 - 4.20. Untuk asam benzoat daerah linier adalah dari konsentrasi 10-100 μM pada hubungan muatan terhadap konsentrasi dengan $R^2 = 0,9643$. Pada hidroquinon daerah linier adalah dari 10-50 μM pada hubungan muatan terhadap konsentrasi dengan $R^2 = 0,9859$. Glisin daerah linier adalah dari 10-150 μM pada hubungan muatan terhadap konsentrasi dengan $R^2 = 0,9749$. Asam suksinat daerah linier adalah dari 10-100 μM pada hubungan muatan terhadap konsentrasi dengan $R^2 = 0,9687$.



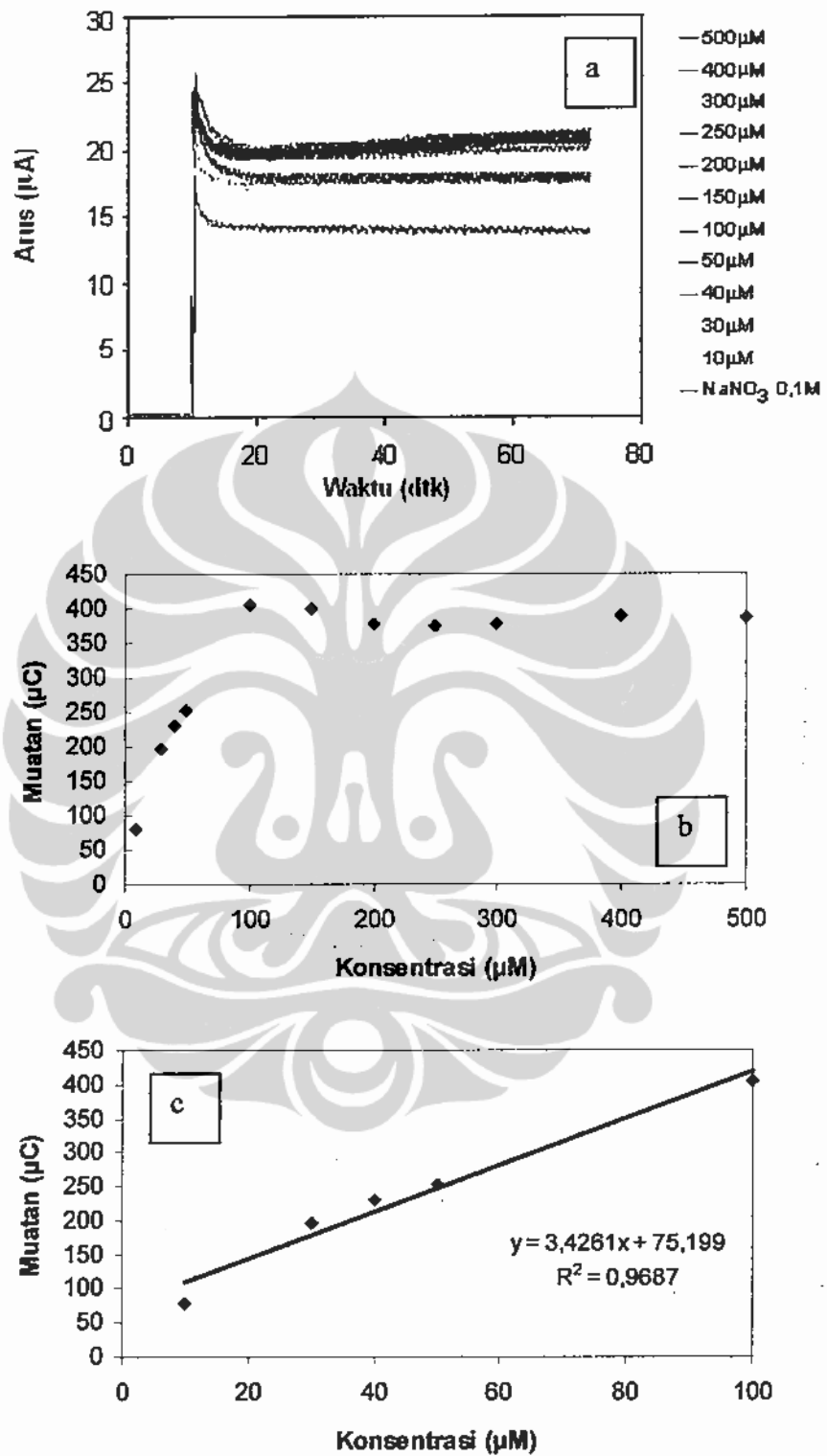
Gambar 4.17. Asam benzoat a. Profile amperogram; b. Plot muatan dan daerah kerja konsentrasi; c. Linieritas muatan dan daerah konsentrasi.



Gambar 4.18. Hidroquinon. a. Profile amperogram; b. Plot muatan dan daerah kerja konsentrasi; c. Linieritas muatan dan daerah konsentrasi.



Gambar 4.19. Glisin. a. Profile amperogram; b. Plot muatan dan daerah kerja konsentrasi; c. Linieritas muatan dan daerah konsentrasi.



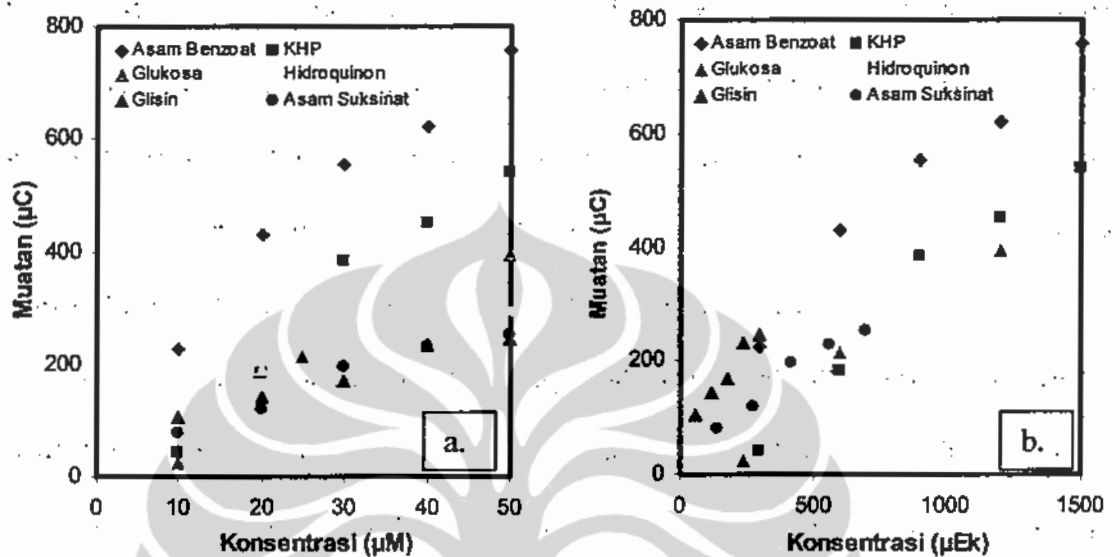
Gambar 4.20. Asam Suksinat. a. Profile amperogram; b. Plot muatan dan daerah kerja konsentrasi; c. Linieritas muatan dan daerah konsentrasi.

Dengan mengukur arus-cahaya pada elektroda TiO_2 , karakteristik degradasi fotokatalitik baik adsorbat kuat dan adsorbat lemah dari struktur kimia yang berbeda telah dibandingkan. Hasil percobaan menunjukkan bahwa pada senyawa organik yang dipelajari, nilai Q bertambah secara linier hanya pada daerah konsentrasi rendah untuk adsorbat kuat. Namun untuk adsorbat lemah diamati nilai Q linier pada semua konsentrasi yang diujikan.

Pengamatan tersebut di atas menunjukkan bahwa pada adsorbat lemah dan adsorbat kuat (konsentrasi rendah) proses fotokatalitik secara keseluruhan dikontrol oleh difusi dan tidak tergantung pada sifat alamiah dari senyawa organik. Dengan kata lain, semua molekul yang mencapai permukaan elektroda akan termineralisasi secara stoikiometri. Akan tetapi, pada adsorbat kuat konsentrasi tinggi, nilai Q tidak memberikan respon linier. Hal ini menunjukkan bahwa molekul yang mencapai permukaan elektroda tidak dimineralisasi secara sempurna. Proses mineralisasi ini tergantung pada sifat alamiah dari senyawa organik.

Secara keseluruhan karakteristik degradasi fotokatalitik dari senyawa organik berbeda tergantung pada suplai fotohole (intensitas cahaya), jenis senyawa organik, interaksi antara senyawa organik dan permukaan TiO_2 dan hakekat sifat alamiah rekombinasi fotoelektron/fotohole dari fotokatalis. Jika kecepatan suplai fotohole tidak terbatas, semua senyawa organik tanpa memperhatikan identitas kimiawi pada konsentrasi yang berbeda pada elektroda berlapis nanopartikel TiO_2 akan didegradasi dibawah kontrol difusi. Uraian ini, menjelaskan arah umum dalam pencarian fotokatalis yang

mempunyai aktivitas tinggi dan umum terhadap degradasi fotokatalitik dari spektrum yang luas dari polutan organik.



Gambar 4.21. Plot antara muatan dan konsentrasi senyawa organik dari lapisan tipis TiO_2 Sol-gel, a. Konsentrasi (μM); b. Konsentrasi (μEk), untuk KHP, glukosa, asam benzoat, hidroquinon, glisin dan asam suksinat.

Gambar 4.21a dan 4.21b adalah masing-masing plot muatan (Q) terhadap konsentrasi (mikro molar dan mikro equivalen) senyawa organik yang diteliti. Plot antara muatan terhadap konsentrasi equivalen diperoleh hasil yang menunjukkan linieritas yang baik dengan $R^2 = 0,9501$, yang membenarkan prinsip analisis. Hasil ini juga memberikan informasi bahwa sistem yang dikembangkan mampu memberikan informasi oksidasi senyawa organik dalam satu bentuk kurva yang dapat digunakan untuk mengevaluasi derajat degradasi fotoelektrokatalitik dengan menggunakan KHP sebagai standar pengukuran COD yang merupakan representasi dari sejumlah senyawa

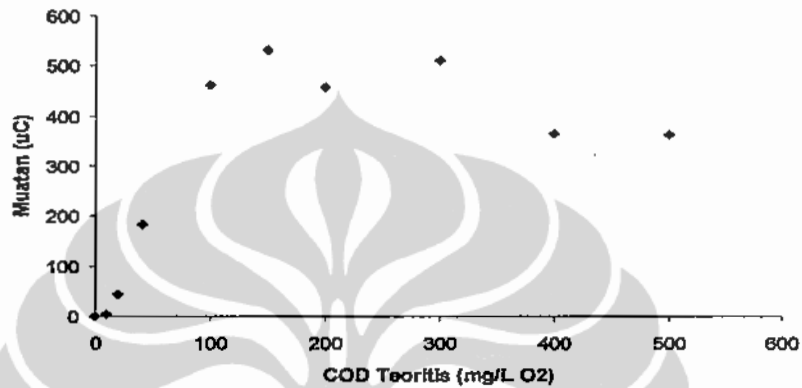
organik yang mengalami oksidasi. Secara individu senyawa organik tersebut mempunyai slope yang berbeda. Perbedaan ini sangat tergantung pada jumlah elektron (n) yang terlibat dalam oksidasi senyawa organik tersebut. Semakin besar nilai n maka semakin besar atau semakin curam slope yang diberikan. Semakin curam slope yang diperoleh maka semakin sensitif. Walaupun demikian sistem ini masih memerlukan pengembangan lebih lanjut untuk memperoleh ke linieran dan sensitifitas yang baik.

4.8. Kinerja Sensor COD yang Telah Difabrikasi

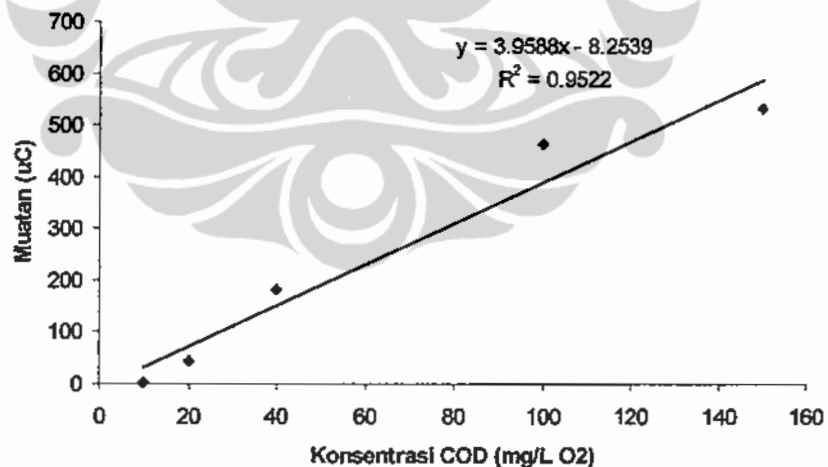
Kinerja sensor COD yang telah difabrikasi dapat dievaluasi dengan beberapa aspek antara lain: linieritas atau daerah kerja, stabilitas, sensitivitas, presisi, bias dll.

Untuk memperoleh batas linier dari sensor yang telah dibuat maka perlu dicobakan terhadap standard COD yang diketahui nilainya secara pasti. Dari data ini dapat digunakan sebagai acuan untuk menentukan daerah kerja dari sensor COD yang telah dibuat. Gambar 4.22 menunjukkan bahwa terjadi kenaikan muatan yang linier antara konsentrasi 10-150 mg/L. Hal ini membuktikan bahwa sistem sensor yang dibangun mampu mengukur dengan baik pada daerah konsentrasi tersebut sesuai kapasitas degradasi dari elektroda kerja. Namun nilai muatan menurun pada daerah konsentrasi > 150 mg/L hingga 400 mg/L dan cenderung konstan pada daerah konsentrasi 400-500 mg/L sebagaimana ditunjukkan pada Gambar 4.22. Data ini menunjukkan bahwa kondisi sensor yang ada sementara ini mempunyai kemampuan degradasi yang jenuh pada batasan konsentrasi tersebut. Untuk meningkatkan

kinerja sel perlu evaluasi secara mendalam kinerja elektroda kerja, utamanya stabilitas lapisan TiO_2 sebagai zat aktif dalam penerapan sensor COD ini. Gambar 4.23 menunjukkan daerah kerja linier yang dapat dicapai pada sistem yang telah difabrikasi.



Gambar 4.22 Batas linieritas antara muatan dan COD teoritis pada sensor COD yang telah dibuat.



Gambar 4.23. Daerah kerja linier untuk penentuan COD pada sensor COD yang telah dibuat.

Stabilitas sensor memungkinkan untuk dikembangkan ke depan dengan preparasi lapisan TiO_2 yang lebih baik mulai dari pembersihan permukaan elektroda, pelapisan, kalsinasi dan kondisi operasional pengukuran. Kondisi

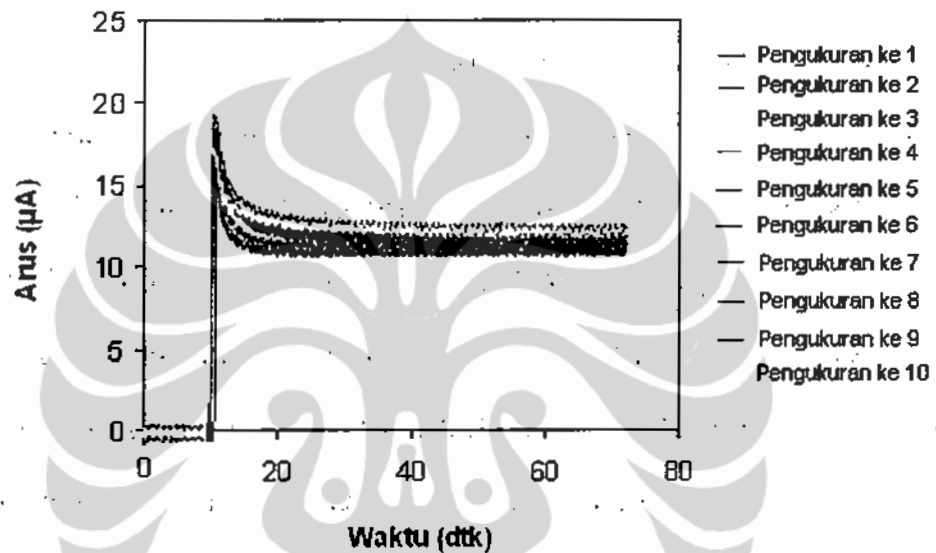
operasional pengukuran juga berpengaruh besar pada stabilitas sensor utamanya stabilitas input arus. Kalau input arus tidak stabil maka fluktuasi arus memungkinkan terjadi yang mengakibatkan terbakarnya elektroda kerja, sehingga lapisan ITO menjadi pecah dan tidak dapat dilalui arus untuk keperluan degradasi secara fotoelektrokatalitik. Bukan hanya stabilitas sensor yang menjadi ukuran kinerja dari metode yang dirancang, akan tetapi sensitivitas alat tersebut juga perlu dievaluasi.

Sensitifitas adalah kemampuan suatu alat atau metoda untuk membedakan konsentrasi dari pengukuran setiap analit. Ada dua faktor yang membatasi sensitifitas yaitu: Slope kurva kalibrasi dan reproduibilitas atau presisi alat ukur. Untuk dua metoda yang mempunyai presisi sama, maka yang mempunyai slope lebih curam adalah lebih sensitif. Sebaliknya jika dua metoda mempunyai kurva kalibrasi dengan slope sama, maka yang paling sensitif adalah yang lebih presisi. Walaupun demikian, berdasarkan IUPAC sensitifitas adalah slope dari kurva kalibrasi. Sesuai dengan Gambar 4.22 diperoleh sensitifitas sebesar $3,9588 \mu\text{C/ppm O}_2$.

Limit deteksi adalah konsentrasi minimum analit yang dapat dideteksi. Batasan ini bergantung pada rasio besarnya sinyal analisis dengan fluktuasi statistik sinyal blanko. Gambar 4.24 menunjukkan fluktuasi muatan yang dihasilkan dari 10 kali pengukuran diperoleh standar deviasi blanko $0,5864 \mu\text{C}$. Sehingga limit deteksi yang diperoleh adalah $1,9293 \mu\text{C}$.

Presisi dari hasil pengukuran menggunakan sensor COD yang telah difabrikasi menunjukkan nilai sebesar $\pm 5,86 \%$. Presisi ini cukup baik bila dibanding dengan Metode Standar pengujian air dan air limbah untuk COD

yang berada pada kisaran 5,6 % -10,8 % (*Standard Method*). Presisi berhubungan dengan reproduibilitas (kedekatan hasil) yang diperoleh dengan metode yang sama tetapi kondisi yang berbeda), keterulangan atau *repetability* (kedekatan hasil yang diperoleh dengan metode dan kondisi yang sama).



Gambar 4.24. Pengulangan pengukuran blanko NaNO_3 0,1 M

Dari hasil perhitungan Gambar 4. 24 diperoleh standar deviasi sebesar 0,5864.

4.9. Perhitungan Nilai COD Teoritis

Hasil pengukuran sensor COD secara fotoelektrokatalitik diperoleh kurva antara muatan terhadap konsentrasi (Gambar 4.23). Kurva ini digunakan untuk menghitung nilai COD dengan menerapkan rumus Faraday yaitu;

$$Q = nFVC$$

Dimana; Q : muatan dalam coulomb

n : jumlah elektron yang ditransfer

F : tetapan Faraday

V : volume dalam liter

C : konsentrasi dalam molar

Untuk menerapkan rumus Faraday di atas terlebih dahulu ditentukan volume cairan yang kontak langsung dengan TiO_2 yang disebut volume aktif dengan menggunakan data muatan pada standar COD yang telah ditentukan. Volume aktif adalah volume yang ditempati oleh zat organik yang kontak langsung dengan sisi aktif elektroda kerja.

Pada degradasi sempurna, Q merupakan ukuran jumlah total elektron yang dihasilkan dari mineralisasi sempurna seluruh senyawa pada sampel

Karena 1 molekul oksigen ekuivalen dengan 4 elektron yang ditransfer

($\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$) maka Q dapat dengan mudah dikonversi menjadi konsentrasi oksigen sehingga nilai COD menjadi:

$$\text{COD (mg/LO}_2) = \frac{Q}{4FV} \times 32.000 \dots\dots\dots(4.12)$$

Persamaan ini dapat digunakan untuk mengkuantifikasi nilai COD dari sample selama muatan (Q) dapat diperoleh secara eksperimen sesuai dengan sel fotoelektrokimia yang digunakan, volume (V) adalah konstanta yang diketahui.

Untuk larutan atau standard yang diketahui konsentrasinya maka dapat dihitung Q teoritis

$$Q_{\text{theo}} = nFVC \dots\dots\dots(4.13)$$

Sehingga teoritis COD dapat dihitung dengan Q teoritis.

$$\text{COD}_{\text{theo}} = \frac{Q_{\text{theo}}}{4FV} \times 32.000 = 8.000 nC \dots\dots\dots(4.14)$$

4.10 Hasil Pengujian Nilai COD terhadap Sampel Sintetis

Pengukuran nilai COD pada sampel air dengan menggunakan metode standar mempunyai bias yang cukup besar. Sebagai contoh, sesuai metode standar pengujian air dan air limbah pengukuran sampel sintesis yang bernilai COD teoritis 212 mg/L O₂ memberikan bias ± 20 mg/L O₂ (9,6 %). Bias yang besar juga diperoleh pada pengukuran sampel sintetis yang telah dibuat dengan nilai COD teoritis 96 mg/L O₂ yang telah diuji dengan metode fotoelektrokatalitik/sensor COD yang dirancang dan metode standar. Hasil pengukuran diperoleh 104 mg/L O₂ dengan metode standar dan 81 mg/L O₂ dengan metode fotoelektrokatalitik. Hasil dengan metode fotoelektrokatalitik ini memberikan nilai bias sebesar 15 mg/L O₂ (15,6 %) sedangkan dengan metode standar diperoleh bias sebesar 8 mg/L O₂ (8,3 %). Dari hasil pengukuran yang diperoleh menunjukkan bahwa sensor COD secara fotoelektrokatalitik yang dirancang perlu penyempurnaan terhadap sistem yang telah difabrikasi. Selengkapnya dalam bentuk tabulasi dapat dilihat pada Tabel 4.6

Tabel 4.6. Perbandingan hasil analisis sampel sintetis dengan metode standar dan metode fotoelektrokatalisis

| COD teoritis | COD dengan metode standar | COD dengan metode fotoelektrokatalisis |
|---------------------------------------------------------------|---------------------------|----------------------------------------|
| 96 mg/L O ₂ | 104 mg/L O ₂ | 81 mg/L O ₂ |
| Bias dengan COD teoritis | 8,3 % | 15,6 % |
| Bias antara metode fotoelektrokatalisis dengan metode standar | | 22 % |

BAB V

SIMPULAN DAN SARAN

5.1. Simpulan

Hasil sintesis TiO_2 dengan metode sol-gel refluks hidrotermal dan metode penambahan triton X-100 yang dikarakterisasi dengan AFM menunjukkan *roughness* (kekasaran permukaan) masing-masing 1,596 nm dan 2,377 nm. Kedalaman/ketinggian maksimum pembentukan partikel diperoleh masing-masing sekitar 9,9 nm dan 10,8 nm dengan ukuran partikel rata-rata 9,8 nm dan 4,7 nm. Hasil ini telah dikonfirmasi dengan XRD yang memberikan ukuran partikel 9,64 nm dan 9,38 nm sebagai kristal anatase. Pengukuran BET diperoleh luas permukaan spesifik 58,21 m^2/g dan 74,04 m^2/g . Hasil karakterisasi memberikan arah bahwa material tersebut cocok untuk diaplikasikan pada metode fotoelektrokatalitik, yang digunakan untuk melihat karakteristik proses oksidasi fotokatalitik pada lapisan partikel TiO_2 berukuran nano. Metodologi yang dikembangkan telah memberikan kejelasan pada banyak aspek dari proses fotokatalitik pada permukaan TiO_2 . Teknik fotoelektrokatalitik lapis tipis telah dikembangkan untuk mengkuantifikasi degradasi fotokatalitik senyawa organik, yang selanjutnya dapat digunakan untuk menentukan nilai COD dari sampel yang diukur.

Sebagai aplikasi dari studi sistematis proses fotoelektrokatalitik, telah sukses dikembangkan sebagai metode analisis COD yang dicapai pada degradasi bahan organik dan perolehan sinyal analisis atau arus-cahaya (*photocurrent*) pada waktu yang bersamaan.

Prinsip analisis COD secara fotoelektrokimia yang baru telah diusulkan dan terbukti secara eksperimental. Pengembangan metode pengukuran COD ini juga telah sukses diterapkan untuk menentukan secara kuantitatif yang didasarkan pada jumlah transfer elektron yang diukur dan dihitung masing-masing dengan arus yang diperoleh dan selanjutnya dikonversi dalam rumus Faraday sebagai nilai muatan Q ($Q = \int I dt = nFVC$)

Nilai Q yang diperoleh dari data arus-cahaya versus waktu pada sistem fotoelektrokatalisis yang dikembangkan memberikan nilai COD teoritik. Secara empiris nilai Q ini proporsional dengan konsentrasi zat organik dalam larutan dan berkesesuaian dengan nilai COD yang diukur. Metode ini pada penerapannya hanya memerlukan waktu pengukuran sekitar 1 menit dan penggunaan reagen yang sangat sedikit (hanya elektrolit).

Secara rinci kesimpulan dari penelitian yang dilakukan adalah:

1. Sensor COD untuk analisis kebutuhan oksigen kimiawi (*Chemical Oxygen Demand*) secara fotoelektrokatalisis telah berhasil dikembangkan, dimana nilai muatan (Q) sebagai hasil integrasi arus-cahaya dalam rentang waktu beberapa detik sebanding dengan kandungan zat organik dalam air dan dapat dikonversikan menjadi nilai COD.
2. Aktivitas fotokatalitik dalam sistem fotoelektrokatalisis yang dikembangkan bertambah secara proporsional dengan intensitas cahaya yang diberikan.
3. Potensial bias yang diberikan pada elektroda kerja berperan untuk mencegah rekombinasi antara elektron dan hole, sehingga pada

rentang potensial tertentu makin tinggi potensial bias yang diberikan menghasilkan arus-cahaya yang lebih besar pula. Pada rentang konsentrasi yang rendah degradasi fotoelektrokatalisis glukosa, asam benzoat, kalium hidrogen ftalat (KHP), asam suksinat, glisin dan hidroquinon menghasilkan muatan yang linier dengan konsentrasi zat organik. Fenomena ini digunakan sebagai dasar untuk menghitung nilai COD

6. Masing-masing senyawa mempunyai sensitifitas yang berbeda terhadap proses fotoelektrokatalitik, namun secara umum apabila muatan diplotkan dengan konsentrasi ekivalen maka akan menghasilkan hubungan yang proporsional untuk senyawa organik berbeda yang diuji.
7. Sensor COD yang telah dibuat mampu mengukur nilai COD sampai 150 mg/L O₂, di atas konsentrasi tersebut hubungan sudah tidak linier bahkan cenderung menurun. Kajian oksidasi fotokatalitik senyawa organik pada elektroda nanopartikel TiO₂ telah diteliti dalam lapis tipis sel fotoelektrokimia. Hal ini telah diperoleh bahwa muatan dari proses oksidasi adalah sesuai dengan muatan teoritik yang diharapkan untuk mineralisasi senyawa organik yang diuji. Data yang diperoleh sesuai untuk semua senyawa organik yang diteliti. Untuk degradasi senyawa dalam larutan, perubahan difusi ke reaksi permukaan heterogenous telah diamati.
9. Metode analisis COD yang baru, cepat, langsung, ramah lingkungan dan absolut ini didasarkan pada prinsip degradasi fotoelektrokatalitik dari bahan organik pada sel lapis tipis. Metode ini telah diuji pada

sampel sintetik dan dibandingkan dengan metode standar dikromat COD memberikan nilai mendekati COD teoritik. Pengukuran sampel sintetis dengan nilai COD teoritis 96 mg/L O₂ telah diuji dengan sensor COD yang dirancang dan metode standar. Hasil pengukuran diperoleh 104 mg/L O₂ dengan metode standard dan 81 mg/L O₂ dengan sensor COD ini. Hasil pengukuran COD yang dirancang memberikan nilai bias sebesar 15 mg/L O₂ (15,6 %) sedangkan dengan metode standar diperoleh bias sebesar 8 mg/L O₂ (8.3 %). Jika dibandingkan dengan contoh pengukuran pada Metode Standar pengujian air dan air limbah, pengukuran sampel sintesis yang bernilai COD teoritis 212 mg/L O₂ memberikan bias ± 20 mg/L O₂ (9,6 %). Dari hasil pengukuran yang diperoleh menunjukkan bahwa sensor COD secara fotoelektrokatalitik yang dirancang adalah sudah bisa berjalan dengan baik, walaupun sistem ini masih perlu penyempurnaan untuk mendapatkan hasil pengukuran yang optimal.

10. Kinerja sensor COD yang difabrikasi diperoleh sensitivitas 3,9588 µC/ppm, limit deteksi 1,9293 µC, presisi ± 5,86 %.

5.2. Saran

Sensor COD yang berbasis pada fotoelektrokatalisis ini masih memerlukan penyempurnaan untuk kerja optimal, utamanya kontrol arus input karena lapisan ITOnya masih terkadang terbakar. Kondisi ini perlu dipelajari lebih lanjut penyebab terbakarnya lapisan konduktif untuk perancangan *prototype* sensor COD.

DAFTAR PUSTAKA

1. Fujisima, A., and Honda, K: "Electrochemical Photolysis of Water at A Semiconductor Electrode". *Nature*. (1972) 238, 37—38.
2. Augugliaro, V., Litter, M., Palmisano, L., and Soria, J: "The Combination of Heterogeneous Photocatalysis with Chemical and Physical Operations: A tool for improving the photoprocess performance". *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*. (2006) 7, 127–144.
3. Bahnemann, D.W., Kholuiskaya, S.N., Dillert, R., Kulak, A.I., and Kokorin, A.I: "Photodestruction of Dichloroacetic Acid Catalyzed by Nano-sized TiO₂ Particles". *Applied Catalysis B: Environmental*. (2002) 36, 161-169.
4. Zaroni, M., Sene, J., Selcuk, H. and Anderson, M.A: "Photoelectrocatalytic Production of Active Chlorine on Nanocrystalline Titanium Dioxide Thin-Film Electrodes". *Environ. Sci. Technol.* (2004) 38, 3203-3208.
5. Blount, M.C., Kim, D.H., and Falconer, J.L: "Transparent Thin-Film TiO₂ Photocatalyst with High Activity". *Environ. Sci. Technol.* (2001) 35, 2988-2994.
6. Sene, J.J., Zeltner, W.A., and Anderson, M.A: "Fundamental Photoelectrocatalytic and Electrophoretic Mobility Studies of TiO₂ and V-Doped TiO₂ Thin-Film Electrode Materials". *J. Phys. Chem. B*. (2003) 107, 1597-1603.
7. Jiang, D., Zhao, H., Zhang, S., and John, R: "Characterization of Photoelectrocatalytic Processes at Nanoporous TiO₂ Film Electrodes: Photocatalytic Oxidation of Glucose". *J. Phys. Chem. B* (2003) 107, 12774-12780.
8. Liu, H., Li, X. Z., Leng, Y. J. and Li, W. Z.: "An Alternative Approach to Ascertain the Rate-Determining Steps of TiO₂ Photoelectrocatalytic Reaction by Electrochemical Impedance Spectroscopy". *J. Phys. Chem. B*. (2003) 107, 8988-8996.
9. Elangovan, E., and Ramamurthi, K., Effect of Substrate Temperatur on Electrical and Optical Properties of Spray Deposited SnO₂:Sb Thin Films. *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*. (2003). Vol. 5, No. 2. June: 415-420.
10. Li, X.Z and Liu, S. "Development of an E-H₂O₂/TiO₂ Photoelectrocatalytic Oxidation System for Water and Wastewater Treatment". *Environ. Sci. Technol.* (2005), 39, 4614-4620.
11. Kim, Y.C., Sasaki, S., Yano, K., Ikebukuro, K., Hashimoto, K and Karube, I: "Relationship between Theoretical Oxygen Demand and Photocatalytic Chemical Oxygen Demand for Specific Classes of Organic Chemicals". *Analyst* (2000) 125, 1915-1918.
12. Kim, Y.C., Sasaki, S., Yano, K., Ikebukuro, K., Hashimoto, K., and Karube, I: "A Flow Method with Photocatalytic Oxidation of Dissolved Organic Matter Using a Solid-Phase (TiO₂) Reactor Followed by Amperometric Detection of Consumed Oxygen". *Anal. Chem.* (2002) 74, 3858-3864.

13. Zhao, H., Jiang, D., Zhang, S., Catterall Kylie, and John, R: "Development of Direct Photoelectrochemical Method for Determination of Chemical Oxygen Demand". *Anal. Chem.* (2004) 76: 155-160.
14. Jiang, D., Zhao, H., Zhang, S, and John, R: "Characterization of Photoelectrocatalytic Processes at Nanoporous TiO₂ Film Electrodes: Photocatalytic Oxidation of Glucose". *J. Phys. Chem. B.* (2003) 107: 12774-12780.
15. Candal, R., Zeltner, W. and Anderson, M.A: "Effects of pH and Applied Potential on Photocurrent and Oxidation Rate of Saline Solutions of Formic Acid in a Photoelectrocatalytic Reactor". *Environ. Sci. Technol.* (2000) 34, 3443-3451.
16. Harper, J.C., Christensen, P.A., Egerton, T.A., and Scott, K: "Mass Transport Characterization of a Novel Gas Sparged Photoelectrochemical Reactor". *J. App. Electrochem.* (2001) 31, 267-273.
17. Harper, J.C., Christensen, P.A., Egerton, T.A, Curtis, T.P., and Gunlazuardi, J: "Effect of Catalyst Type on the Kinetics of the Photoelectrochemical Disinfection of Water Inoculated with *E.coli*". *Journal of Applied Electrochemistry.* (2001) 31, 623-628.
18. Linsebigler, A.L., Lu, G., and Yates, Jr, J.T: "Photocatalysis on TiO₂ Surfaces: Principles, Mechanisms, and Selected Results". *Chem. Rev.* (1995) 95: 735-758.
19. Selcuk, H., Sene, J.J and Anderson, M.A: "Photoelectrocatalytic Humic Acid Degradation Kinetics and Effect of pH, Applied Potential and Inorganic Ions". *J. Chem Technol Biotechnol* (2003) 78:979-984.
20. Hagfeldt, A, and Gratzel, M: "Light-Induced Redox Reactions in Nanocrystalline Systems". *Chem. Rev.* (1995). 95, 49-68.
21. Jorge, S.M.A., Sene, J.J, and Florentino. A.O: "Photoelectrocatalytic Treatment of *p*-nitrophenol using Ti/TiO₂ Thin-film Electrode". *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* (2005) 174:71-75.
22. Mahmud, H. N. M. E., Kassim, A., Zainala, Z and Yunus, W.M.M: "Electronic Conducting Polymer Composite Films with Enhanced Mechanical Properties". *Science Asia* (2005) 31: 313-317.
23. An, T., Xiong, Y, Li, Guiying, Zhu, X, Sheng, G., and Fu, J: "Improving Ultraviolet Light Transmission in a Packed-bed Photoelectrocatalytic Reactor for Removal of Oxalic Acid from Wastewater". *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* (2006) 181, 158-165.
24. Murakami, S., Kominami, H., Kera, Y., Ikeda, S., Nogami, H., Uosaki, K., and Ohtani, B: "Evaluation of Electron-Hole Recombination Properties of Titanium (IV) Oxide Particles with High Photocatalytic Activity". *Res. Chem. Intermed.* (2007) vol 33. No.3-5, pp. 285-296.
25. Wang, Y., Pillay, D., and Hwang, G.S: "Dynamics of Oxygen Species on Reduced TiO₂(110) Rutile". *Physical Review B.* (2004) 70, 193410:1-4.
26. Gracia, F., Holgado, J. P., Caballero, A., and Gonzales-Elipe, A. R: "Structural, Optical, and Photoelectrochemical Properties of Mⁿ⁺- TiO₂ Model Thin Film Photocatalyst". *J. Phys. Chem. B.* (2004) 108, 17466-17476.

27. He, C., Xiong, Y., Chen, J, Zha, C, Zhu, X: "Photoelectrochemical Performance of Ag-TiO₂/ITO Film and Photoelectrocatalytic Activity Towards the Oxidation of Organic Pollutants". *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 157 (2003) 71-79.
28. Kabra, K., Chaundhary, R., Sawhney, R. L: "Treatment of Hazardous Organic and Inorganic Compounds through Aqueous-Phase Photocatalysis". *A Review. Ind. Eng. Chem. Res.* (2004) 43: 7683-7696.
29. Pera-Titus, M., Garcia-Molina, V., Banos, M.A., Gimenez, J., and Esplugas, S: "Degradation of Chlorophenol by Means of Advance Oxidation Processes: a General Review". *App. Cat. B: Environmental*, (2004) 47,219-256.
30. An, T., Zhang, W., Xiao, X, Sheng, G., Fu, J., Zhu, X.: "Photoelectrocatalytic Degradation of Quinoline with a Novel Three-Dimensional Electrode-packed Bed Photocatalytic Reactor". *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* .(2004)161, 233-242.
31. Wist, J., Sanabria, J., Dierolf C. Torres, W., and Pulgarin. C: "Evaluation of Photocatalytic Disinfection of Crude Water for Drinking-Water Production". *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. (2002) 147 241-246.
32. Hsu, J-P., and Nacu, A: "On the factors Influencing the Preparation of Nanosized Titania Sol". *Langmuir*. (2003) 19, 4448-4454.
33. Wang, K., Morris, M. A., and Holmes, J. D: " Preparation of Mesoporous Titania Thin Films with Remarkably High Thermal Stability". *Chem. Mater.* (2005) 17: 1269-1271.
34. Beyers, E., Cool, P., and Vansant, E. F: "Anatase Formation During the Synthesis of Mesoporous Titania and Its Photocatalytic Effect". *J. Phys. Chem. B.* (2005)109, 10081-10086.
35. Nikandrov, V.V., Gratzel, C.K., Moser, J.E., and Gratzel, M: "Light Induced Redox Reactions Involving Mammalian Ferfitin as Photocatalyst". *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology* (1997) 41, 83-89.
36. An, T, Xiong, Y , Li, G , Zhu, X, Sheng, G, and Fu, J: "Improving Ultraviolet Light Transmission in a Packed-bed Photoelectrocatalytic Reactor for Removal of Oxalic Acid from Wastewater". *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* (2006) 181, 158-165.
37. Kim, D.H., and Anderson. M.A: "Solution Factors Affecting the Photocatalytic and Photoelectrocatalytic Degradation of Formic Acid Using Supported TiO₂ Thin films". *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. (1996) 94: 221-229.
38. Zaroni, M.V.B., Sene.J. J., and Anderson, M.A: "Photoelectrocatalytic Degradation of Remazol Brilliant Orange 3R on Titanium Dioxide Thin-Film Electrodes". *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* (2003)157 55-63.
39. An, T., Xiong, Y., Li, G., Zha, C., Zhu, X. "Synergetic Effect in Degradation of Formic Acid Using a New Photoelectrochemical Reactor". *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. (2002) 152, 155-165.

40. Findell, K.L., Tang, J., Harreld, J.H., and Stucky, G.D: "Enhanced Mesostructural Order and Changes to Optical and Electrochemical Properties Induced by The Addition of Cerium(III) to Mesoporous Titania Thin Films". *Chem. Mater.* (2004) 16 3524–3523.
41. Amezaga-Madrid, P., Silveyra-Morales, R. L. Cordoba-Fierro, Nevarez-Moorillon, G.V., Miki-Yoshida, M., Orrantia-Borunda, E., and Solis F.J: "Evidence of Ultrastructural Alteration on *Pseudomonas Aeruginosa* by Photocatalytic TiO₂ Thin Films". *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology* (2003). 70:45–50.
42. Yang, S., Liu, Y, and Sun, C: "Preparation of anatase TiO₂/Ti Nanotube-like Electrodes and Their High Photoelectrocatalytic Activity for the Degradation of PCP in Aqueous Solution". *Applied Catalysis A: General* (2006) 301, 284–291.
43. Kim DH and Anderson, M.A: "Photoelectrocatalytic Degradation of Formic Acid Using a Porous TiO₂ Thin-Film Electrode". *Environ Sci Technol* (1994) 28(3):479–483.
44. Christensen, P.A., Curtis, T.P., Egerton, T.A., Kosa, S.A.M, and Tinlin, J.R: "Photoelectrocatalytic and photocatalytic disinfection of *E. coli* suspensions by titanium dioxide". *Applied Catalysis B: Environmental* (2003). 41:371–386.
45. Marli, E. Osugi, M.E., Umbuzeiro, G.A., Francisco J.V., and Zanoni, M.V.B: "Photoelectrocatalytic oxidation of remazol turquoise blue and toxicological assessment of its oxidation products". *Journal of Hazardous Materials B*, (2006) 137, 871–877.
46. Zhao, X, Xu, T., Yao, W., Zhang, C., and Zhu. Y: "Photoelectrocatalytic Degradation of 4-chlorophenol at Bi₂WO₆ Nanoflake Film Electrode Under Visible Light Irradiation". *Applied Catalysis B: Environmental* (2007) 72, 92–97.
47. Zhao, H., Zhang, S., and Jiang, D: "Development of Chemical Oxygen Demand on-line Monitoring System Based on a Photoelectrochemical Degradation Principle". *ACS*, (2006)
48. Xiong, Y., He, C., Chen, J., Zha, C., and Zhu., X: "Photoelectrochemical Performance of Ag-TiO₂/ITO Film and Photoelectrocatalytic Activity Towards the Oxidation of Organic Pollutants". *J. Photochem. Photobiol. A. Chem* (2003) 157, 71-79.
49. Yoneyama, H: "Electrochemical Aspects of Light-Induced Heterogeneous Reactions on Remiconductors". *Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.* (1993)18, 6973
50. Li, G, An, T, Chen, J., Sheng, G, Fua, J., Chen, F, Zhang, S, Zhao, H: "Photoelectrocatalytic Decontamination of Oilfield Produced Wastewater Containing Refractory Organic Pollutants in the Presence of High Concentration of Chloride Ions". *Journal of Hazardous Materials B*: (2006) 138: 392–400.
51. Motheo, A. and Pinhedo, L: "Electrochemical Degradation of Humic Acid. *Sci Total Environ* (2000) 256:67–76.
52. Li, J., Zheng, L., Li, L., Xian, Y, and Jin, L: "Fabrication of TiO₂/Ti Electrode by Laser-Assisted Anodic Oxidation and Its Application on Photoelectrocatalytic Degradation of Methylene Blue". *Journal of*

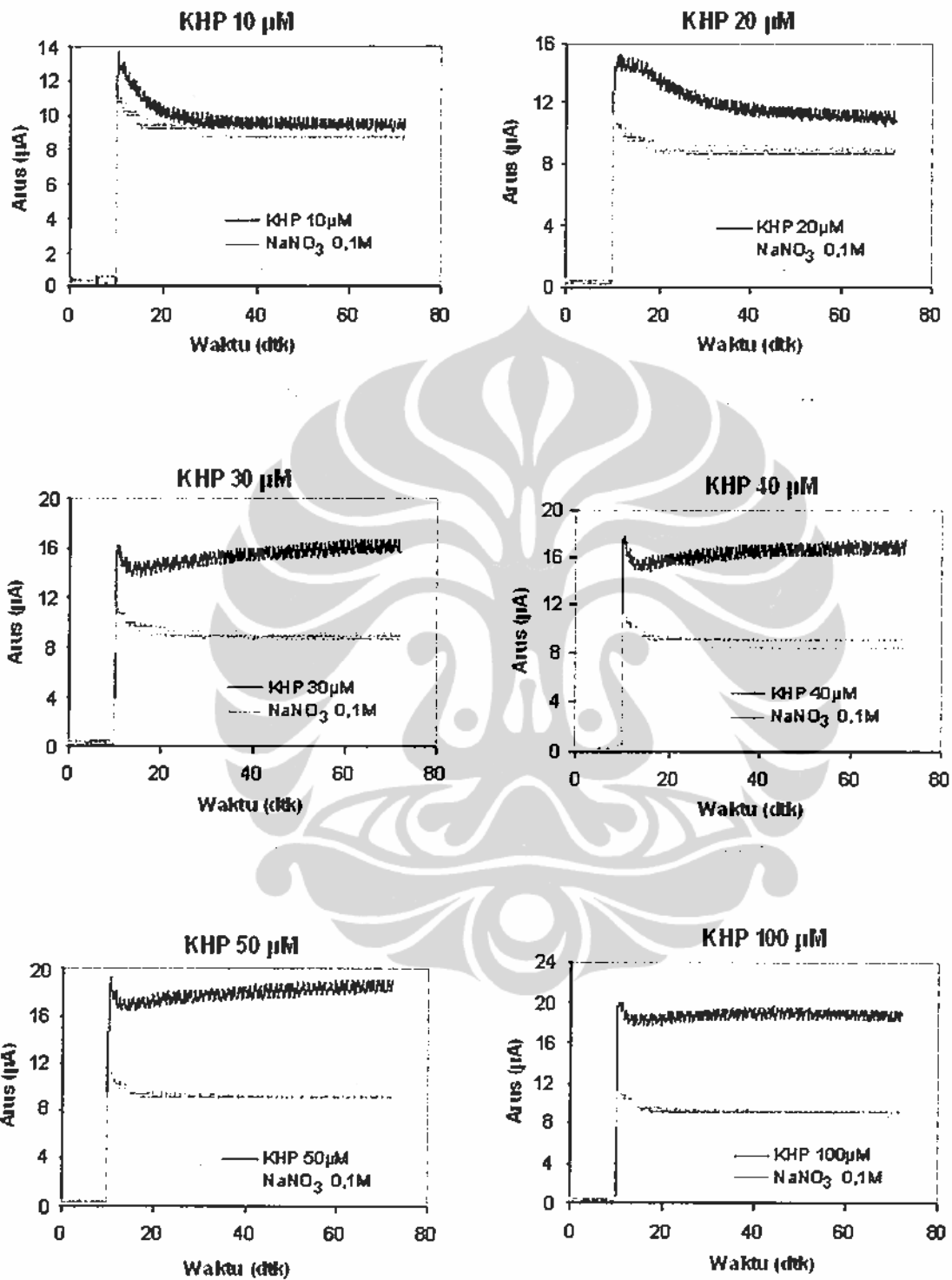
- Hazardous Materials B.* (2007) 139: 72–78.
53. Candal, R., Zeltner, W.A and Anderson, M.A: "Titanium Supported Titania Photoelectrodes Made by Sol–Gel Processes". *J. Environ Eng* (1999) 3, 906–912.
 54. Waldner, G., Bruger, A., Gaikwad, N.S., and Neumann-Spallart, M. "WO₃ Thin Films for Photoelectrochemical Purification of Water". *Chemosphere* (2007) 67: 779–784.
 55. Qiu, J., Jin, Z, Liu, Z., Liu, X., Liu, G., Wu, W., Zhang, X., and Gao, X: "Fabrication of TiO₂ Nanotube Film by Well-Aligned ZnO Nanorod Array Film and Sol–Gel Process". *Thin Solid Films* (2007) 515: 2897–2902.
 56. Waldner, G., Gomez, R., and Neumann-Spallart, M: "Using Photoelectrochemical Measurements for Distinguishing Between Direct and Indirect Hole Transfer Processes on Anatase: Case of Oxalic Acid". *Electrochimica Acta.* (2007) 52, 2634–2639.
 57. Wilson, G.J., and Will, G.D: "Chemical Discrimination by a Kinetic Model of Organic Photooxidation in a Heterosupramolecular Assembly". *Journal of Colloid and Interface Science* (2006) 302, 230–239.
 58. Tauchert, E., Schneider, S., Lopes de Morais, J., and Peralta-Zamora, P: "Photochemically-Assisted Electrochemical Degradation of Landfill Leachate". *Chemosphere* (2006) 64, 1458–1463.
 59. Zou, L., Luo, Y., Hooper, M., and Hu, E: "Removal of VOCs by Photocatalysis Process Using Adsorption Enhanced TiO₂–SiO₂ Catalyst". *Chemical Engineering and Processing* (2006) 45, 959–964.
 60. He, C., Shu, D., Xiong, Y, Zhu, X , Li, X: "Comparison of Catalytic Activity of Two Platinised TiO₂ Films Towards the Oxidation of Organic Pollutants. *Chemosphere* (2006) 63:183–191.
 61. Xin, B, Ren, Z., Wang, P., Liu, J., Jing, L, and Fu, H: "Study on the Mechanisms of Photoinduced Carrier Separation and Recombination for Fe³⁺–TiO₂ Photocatalysts". *Applied Surface Science* (2007) 253, 4390–4395.
 62. Waldner, G., Pourmodjib, M. Bauer, R. and Neumann-Spallart, M. "Photoelectrocatalytic Degradation of 4-Chlorophenol and Oxalic Acid on Titanium Dioxide Electrodes". *Chemosphere* (2003) 50, 989–998.
 63. Leng, W.H., Zhang, Z., Zhang, J.Q.. "Photoelectrocatalytic Degradation of Aniline Over Rutile TiO₂/Ti Electrode Thermally Formed at 600 °C". *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* (2003) 206:239–252.
 64. Stathatos, E., Triosurvas, D., Lianos, P: "Titanium Dioxide Film Made from Reverse Micelles and Their Use for The Photocatalytic Degradation of Adsorbed Dyes". *Colloid and Surfaces*(1999) 149, 49–56.
 65. Solera, L., Macanása, J., Munoz, M, and Casado: "J. Electrocatalytic Production of Hydrogen Boosted by Organic Pollutants and Visible Light". *International Journal of Hydrogen Energy*: (2006) 31, 129 – 139
 66. Mohapatra, S.K., Misra, M., Majan, V.K., Raja, K.S: "A Novel Method for the Synthesis of Titania Nanotubes using Sonoelectrochemical Method and Its Application for Photoelectrochemical Splitting of Water.

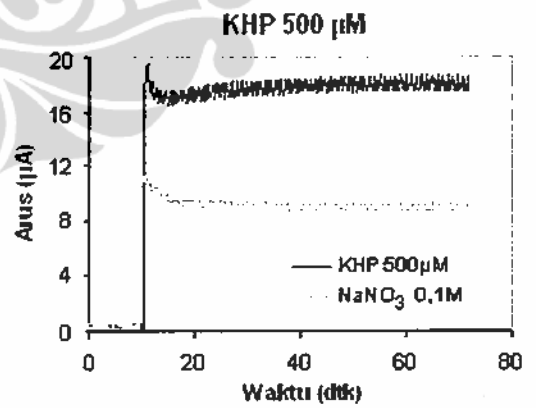
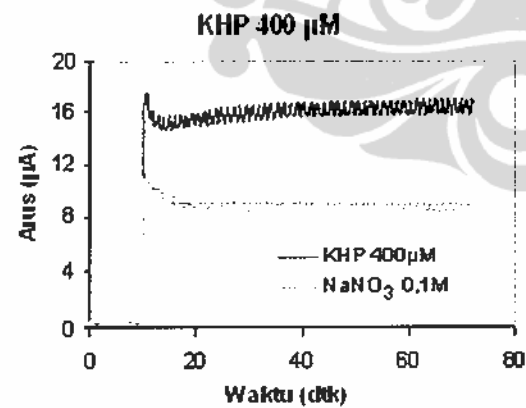
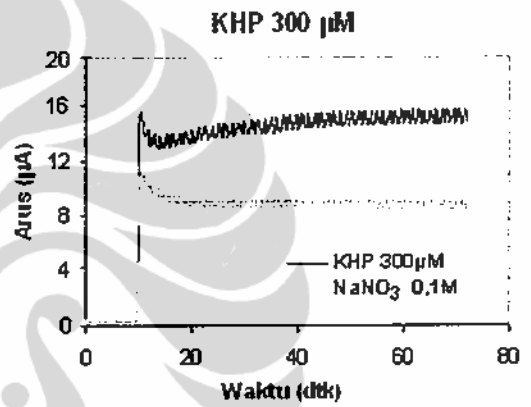
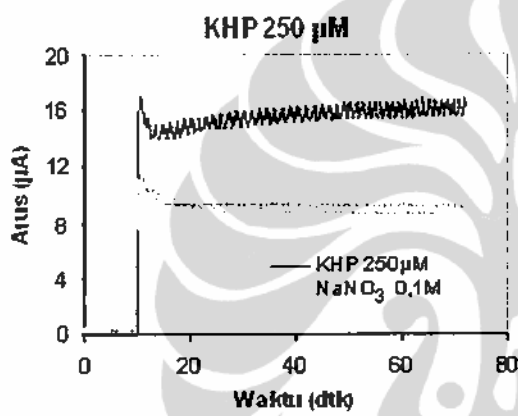
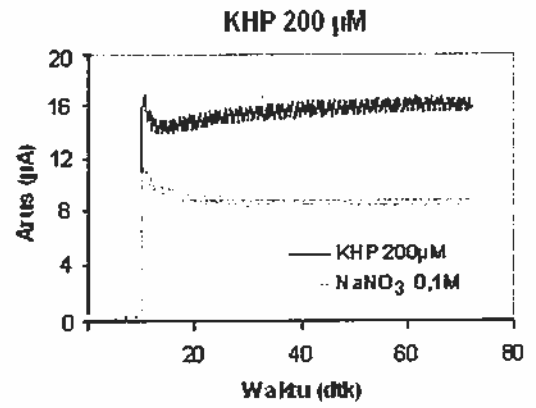
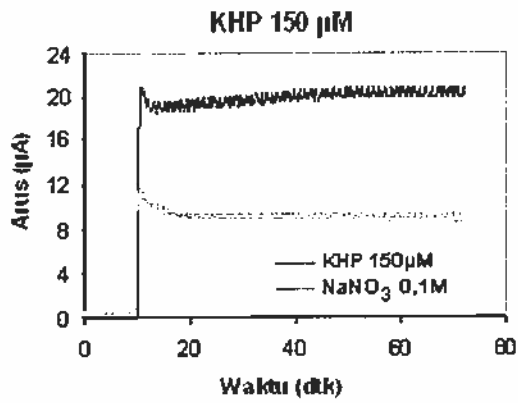
- Journal of Catalysis* (2007) 246:362–369.
67. Zaroni, M.V.B, Sene, J.J, and Anderson, M.A: "Photoelectrocatalytic Degradation of Remazol Brilliant Orange 3R on Titanium Dioxide Thin-Film Electrodes". *J Photochem Photobiol—A: Chemistry* (2002) 157(1) 55–63.
 68. Hepel, M, and Hazelton, S: "Photoelectrocatalytic Degradation of Diazo Dyes on Nanostructured WO₃ Electrodes". *Electrochimica Acta* (2005) 50, 5278–5291.
 69. Bosc, F., Ayrat, A., Albouy, P-A., and Guizard, C: "A Simple Route for Low Temperature Sythesis of Mesoporous and Nanocrystalline Anatase Thin Film". *Chem. Mater.* (2003)15, 2463-2468.
 70. Bu, S. J., Jin, Z. G., Liu, X. X., Yang, L. R., and Cheng, Z. J: "Synthesis of TiO₂ Porous Thin Films by Polyethylene Glycol Templating and Chemistry of The Process". *Journal of The European Ceramic Society.* (2005) 25: 673-679.
 71. Li, J, Li, L, Zheng, L., Xian, Y., and Jin, L: "Photoelectrocatalytic Degradation of Rhodamine B Using Ti/TiO₂ Electrode Prepared by Laser Calcination Method". *Electrochimica Acta.* (2006) 51, 4942–4949.
 72. Leng,W.H., Zhu, W.C, Ni, J., Zhang, Z., Zhang, J.Q., Cao. C.N. "Photoelectrocatalytic Destruction of Organics Using TiO₂ as Photoanode with Simultaneous Production of H₂O₂ at the Cathode". *Applied Catalysis A: General* (2006) 300:24–35.
 73. Selcuk, H., Sarikaya, H.Z., Bekbolet, M, and Anderson, M.A:" Bromate formation on the non-porous TiO₂ photoanode in the photoelectrocatalytic system". *Chemosphere* (2006) 62, 715–721.
 74. Selcuk, H. And Anderson, M.A: "Effect of pH, Charge Separation and Oxygen Concentration in Photoelectrocatalytic Systems: active chlorine production and chlorate formation". *Desalination* (2005) 176:219-227.
 75. An, T., Li,G., Zhu, X.,, Fua, J, Shenga, G., and Kun, Z. "Photoelectrocatalytic degradation of oxalic acid in aqueous phase with a novel three-dimensional electrode-hollow quartz tube photoelectrocatalytic reactor". *Applied Catalysis A: General* (2005) 279: 247–256.
 76. Nazeeruddin, M.K. Kay, A. Rodicio, I. Humphry-Baker, R. Mueller, E. Liska, P. Vlachopoulos, N. and Gratzel, M: "Conversion of Light to Electricity by cis-X₂bis(2,20-bipyridyl-4,40-dicarboxylate)- ruthenium(II) Charge Transfer Sensitizers (XDCI-, Br-, I-, CN- and SCN-) on Nanocrystalline TiO₂ electrodes", *J. Am. Chem. Soc.* (1993)115 6382–6390.
 77. Nazeeruddin, M.K. Pechy, P. and Gratzel, M: "Efficient Panchromatic Sensitization of Nanocrystalline TiO₂ Films by a Black Dye Based on a Trithiocyanato–Ruthenium Complex". *Chem. Commun.* (1997), 1705–1706.
 78. Selcuk, H., Sene, J. J. Zaroni, M.V.B., Sarikaya, H.Z., and Anderson. M.A.(2004): "Behavior of Bromide in the Photoelectrocatalytic Process and Bromine Generation Using Nanoporous Titanium Dioxide Thin-

- Film Electrodes". *Chemosphere* 54:969–974.
79. Xie, Y.B., and , Zhong, X. L : "Degradation of Bisphenol A in Aqueous Solution by H₂O₂-assisted Photoelectrocatalytic Oxidation. *Journal of Hazardous Materials:B* (2006) 138, 526–533.
 80. Binnig, G., Quate, F., and Gerver, C: "Atomic Force Microscope. *Phys. Rev.Lett.*, (1986) 56, 930–933.
 81. Zhong, Q., Inniss, D., Kjoller, K., and Elings, V. B: "Fractured Polymer/silica Fiber Surface Studied by Tapping Mode Atomic Force Microscopy". *Surface Science Letters*, (1993) 290, L688–L692.
 82. Hansma, P. K., Cleveland, J. P., Radmacher, M., Walters, D. A., Hillner, P. E., Bezanilla, M., Fritz, M., Vie, D., Hansma, H. G., Prater, C. B., J. Massie, L. F.,Gurley, J., and Elings, V: "Tapping Mode Atomic Force Microscopy Inliquids". *Appl. Phys. Lett.*, (1994) 64,1738–1740.
 83. Powder Diffraction Data from The Joint Comitte on Powder Diffraction Standards Associateship on The National Bureau of Standards,. Data Books. Pennsylvania USA.
 84. Suryanarayana, C., and Norton, M.G: "X-Ray Diffraction, A Practical Approach", *Plenum Press*, New Cork .(1998)
 85. —————: "User Manual of Autosorb-6B", Quantachrome Corp, New York. (1992).
 86. Zhang, W., An, T, Xiao, X, Fu, J., Sheng, G. , Cui, M., Li, G: "Photoelectrocatalytic Degradation of Reactive Brilliant Orange K-R in a New Continuous Flow Photoelectrocatalytic Reactor". *Applied Catalysis A: General* (2003) 255, 221–229.
 87. Matthews, R.W. (1987): "Photooxidation of Organic Impurities in Water Using Thin Films of Titanium Dioxide", *J. Phys. Chem.* 91 3328–3333.
 88. Berger, T., Lana-Villarreal, T, Monllor-Satoca, D., Gomez, R. Charge Transfer Reductive Doping of Nanostructured TiO₂ Thin Tilms as a Way to Improve Their Photoelectrocatalytic Performance. *Electrochemistry Communications* (2006) 8:1713–1718.
 89. He, C, Xiong, Y., Shu, D., Zhu, X., Li, X: "Preparation and Photoelectrocatalytic Activity of Pt(TiO₂)–TiO₂ Hybrid Films". *Thin Solid Films* (2006) 503:1 – 7.
 90. Egerton, T.A, Janus, M. Morawski, A.W: "New TiO₂/C Sol–Gel Electrodes for Photoelectrocatalytic Degradation of Sodium Oxalate". *Chemosphere* (2006) 63:1203–1208.
 91. Jorge, S. M. A., Sene, J.J., and Florentino, A.O. "Photoelectrocatalytic Treatment of *p*-nitrophenol Using Ti/TiO₂ Thin-film Electrode". *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* (2005)174:71–75.
 92. Kaneco, S., Katsumata, H, Suzuki, T., Ohta, K:"Photoelectrocatalytic reduction of CO₂ in LiOH/methanol at metal-modified p-InP Electrodes". *Applied Catalysis B: Environmental* (2006) 64:139–145.
 93. Hitchman, M.L , Tian, F. "Studies of TiO₂ thin films prepared by chemical vapour deposition for photocatalytic and photoelectrocatalytic degradation of 4-chlorophenol". *Journal of Electroanalytical Chemistry* (2002) 538, 165-172.
 94. Lia, X.Z., Lia, F.B., Fanc, C.M., Sun, Y.P: "Photoelectrocatalytic

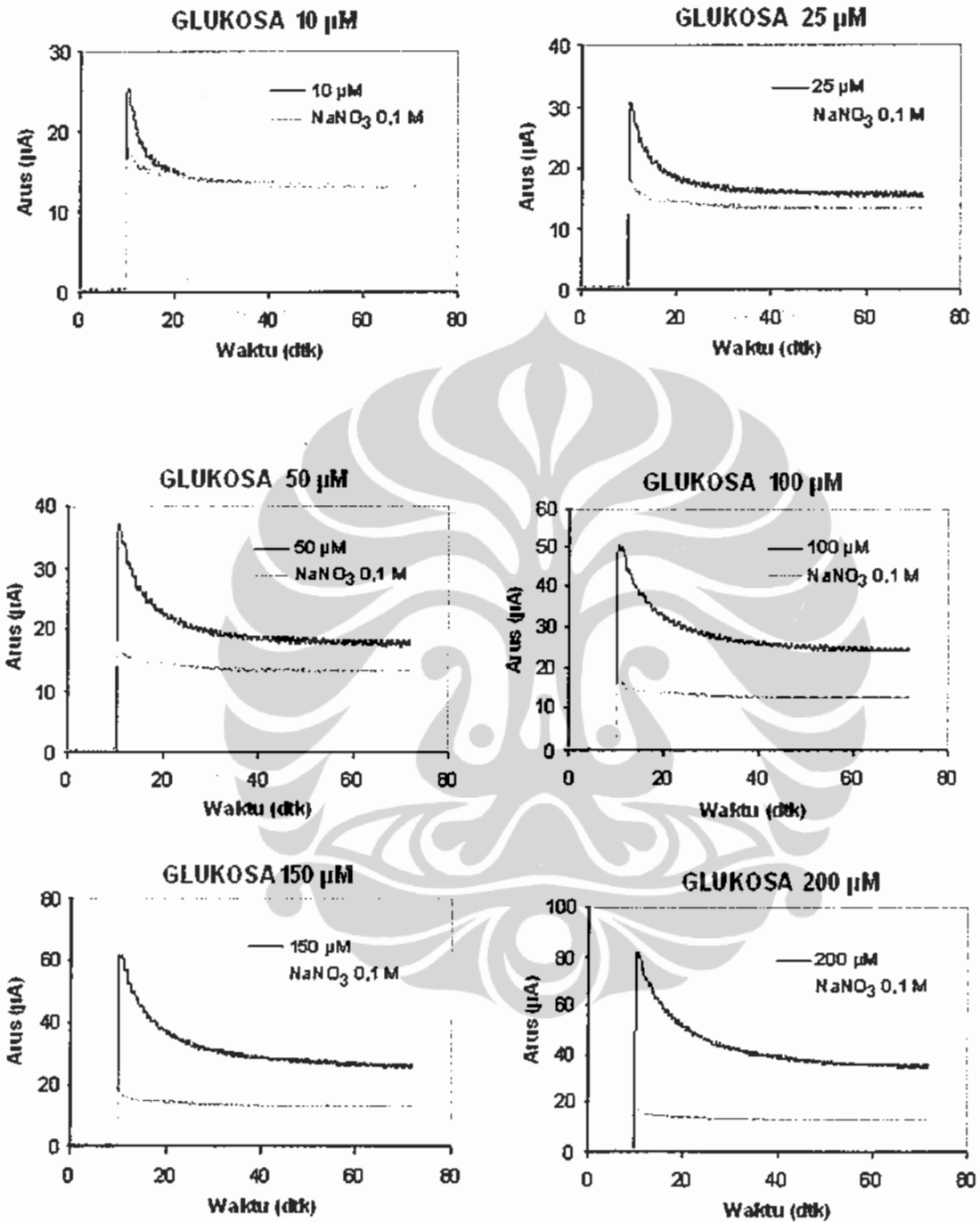
- Degradation of Humic Acid in Aqueous Solution Using a Ti/TiO₂ Mesh Photoelectrode. *Water Research* (2002) 36, 2215–2224
95. Zaroni, M.V.B, Sene, J.J., Anderson, M.A: "Photoelectrocatalytic Degradation of Remazol Brilliant Orange 3R on Titanium Dioxide Thin-Film Electrodes". *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* .(2003) 157: 55–63.
 96. Chun He, C., Xiong, Y, Chen, J., Zha, C, and Zhu, X: "Photoelectrochemical Performance of Ag–TiO₂/ITO Film and Photoelectrocatalytic Activity Towards the Oxidation of Organic Pollutants". *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* (2003) 157:71–79.
 97. He, C., Li, X., Xiong, Y., Zhu, X, and Liu, S: "The enhanced PC and PEC oxidation of formic acid in aqueous solution using a Cu–TiO₂/ITO film". *Chemosphere* .(2005) 58:381–389.
 98. Habibi, M.H., Talebian, N., and Choi, J.H: "Characterization and Photocatalytic Activity of Nanostructured Indium Tin Oxide Thin-Film Electrode for Azo-dye Degradation". *Thin Solid Films* (2006) 515:1461–1469.
 99. Zhao, X .,Wua, Y., Yao, W., and Zhu, Y: "Photoelectrochemical properties of thin Bi₂WO₆ films". *Thin Solid Films* (2007) 515, 4753–4757.
 100. Macedoa, L.C., Zaia, D.A.M, Moore, G.J. and Santana. H: "Degradation of Leather Dye on TiO₂: A Study of Applied Experimental Parameters on Photoelectrocatalysis". *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* (2007) 185: 86–93.
 101. APHA: "Standard Methods for the Examination of Water & Wastewater" 18th Ed. Washington, (1992).
 102. Atkins, P.W:"Physical Chemistry". *Plenum Press*. New York. (1997).

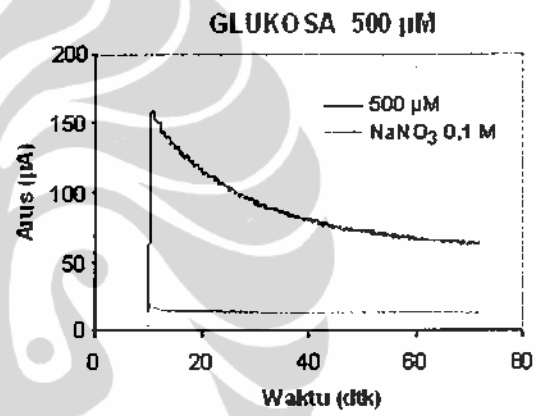
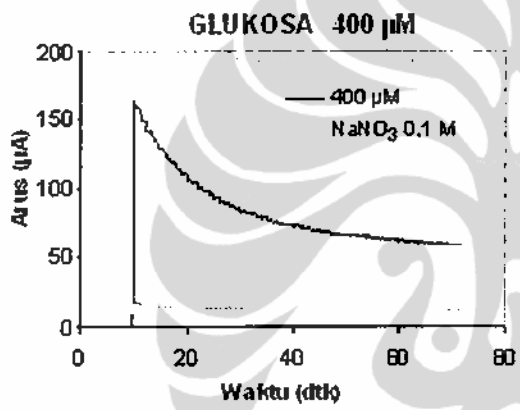
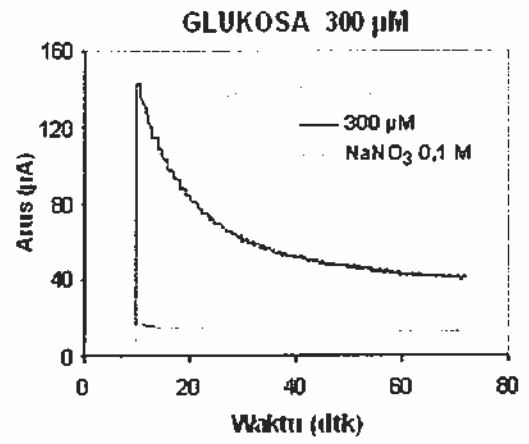
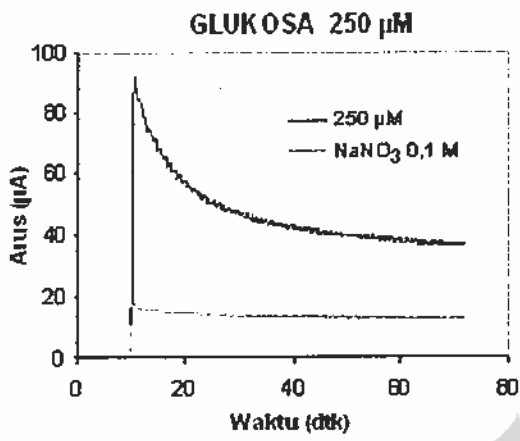
Lampiran 1. Amperogram KHP



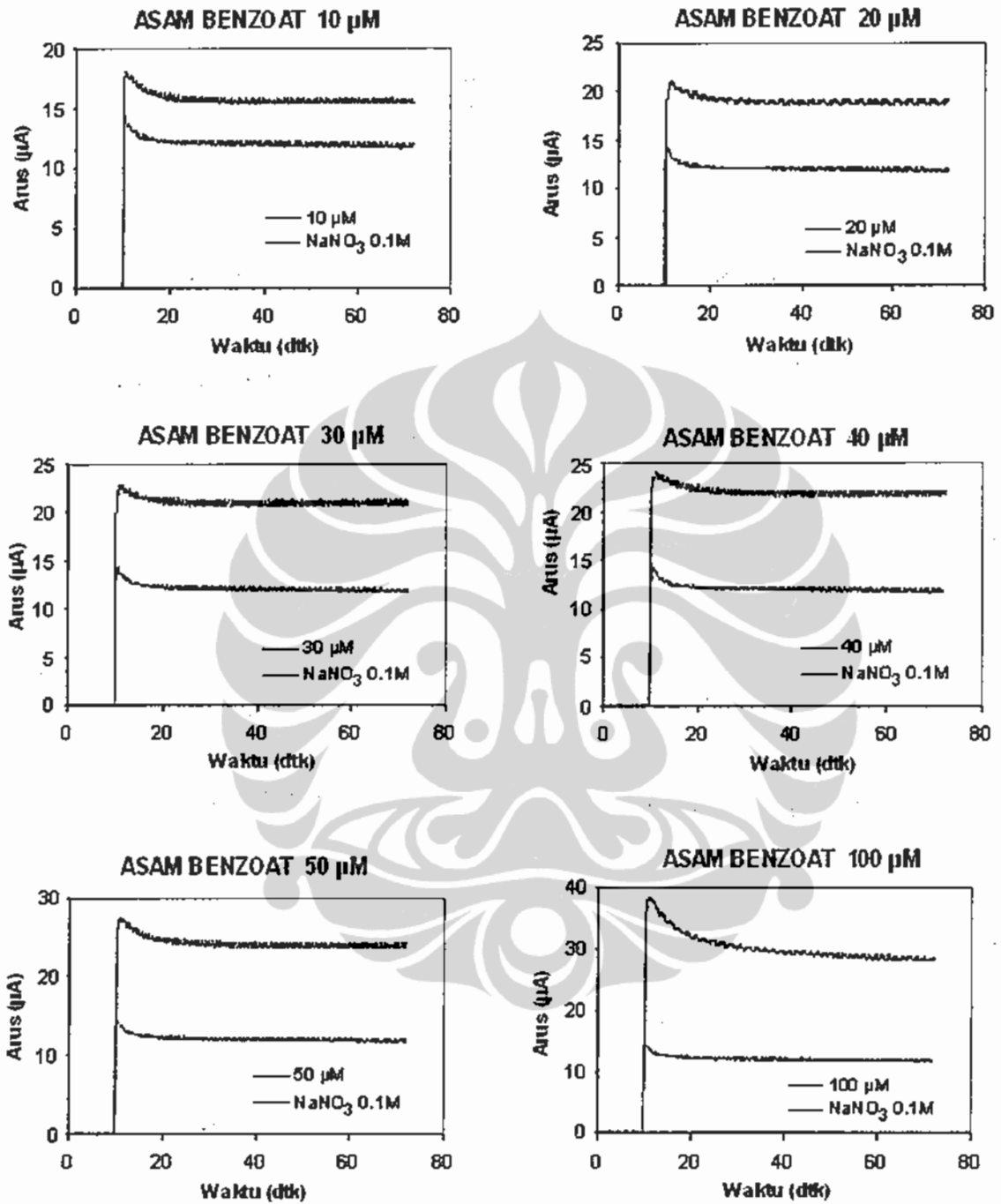


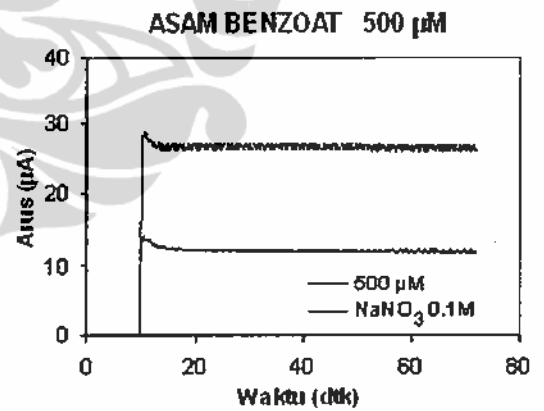
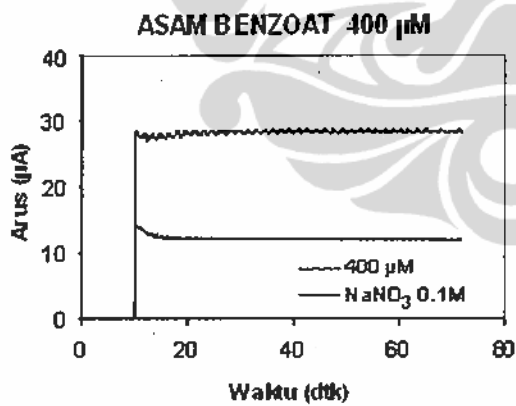
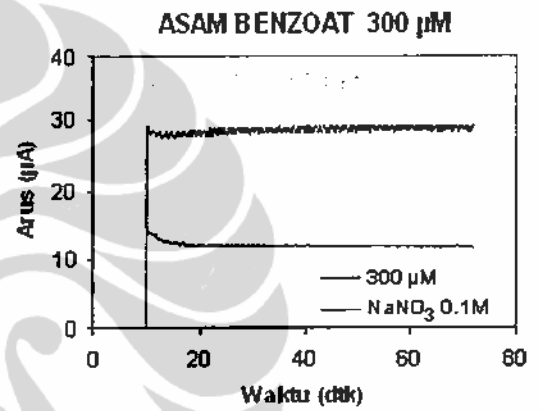
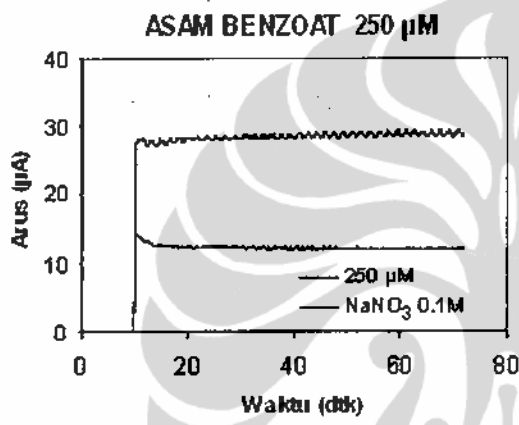
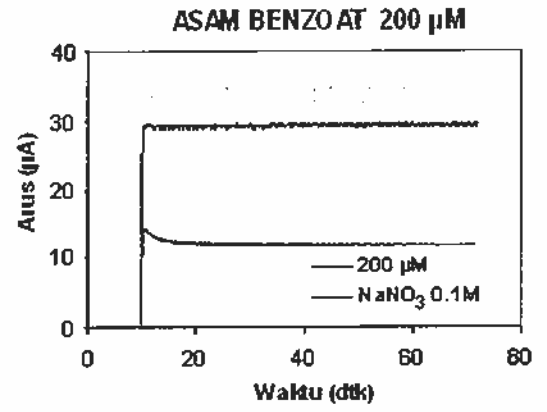
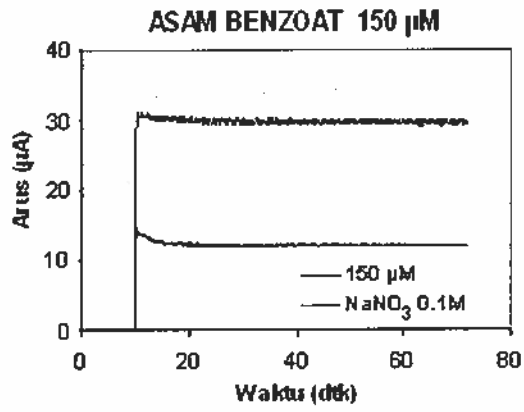
Lampiran 2. Amperogram Glukosa



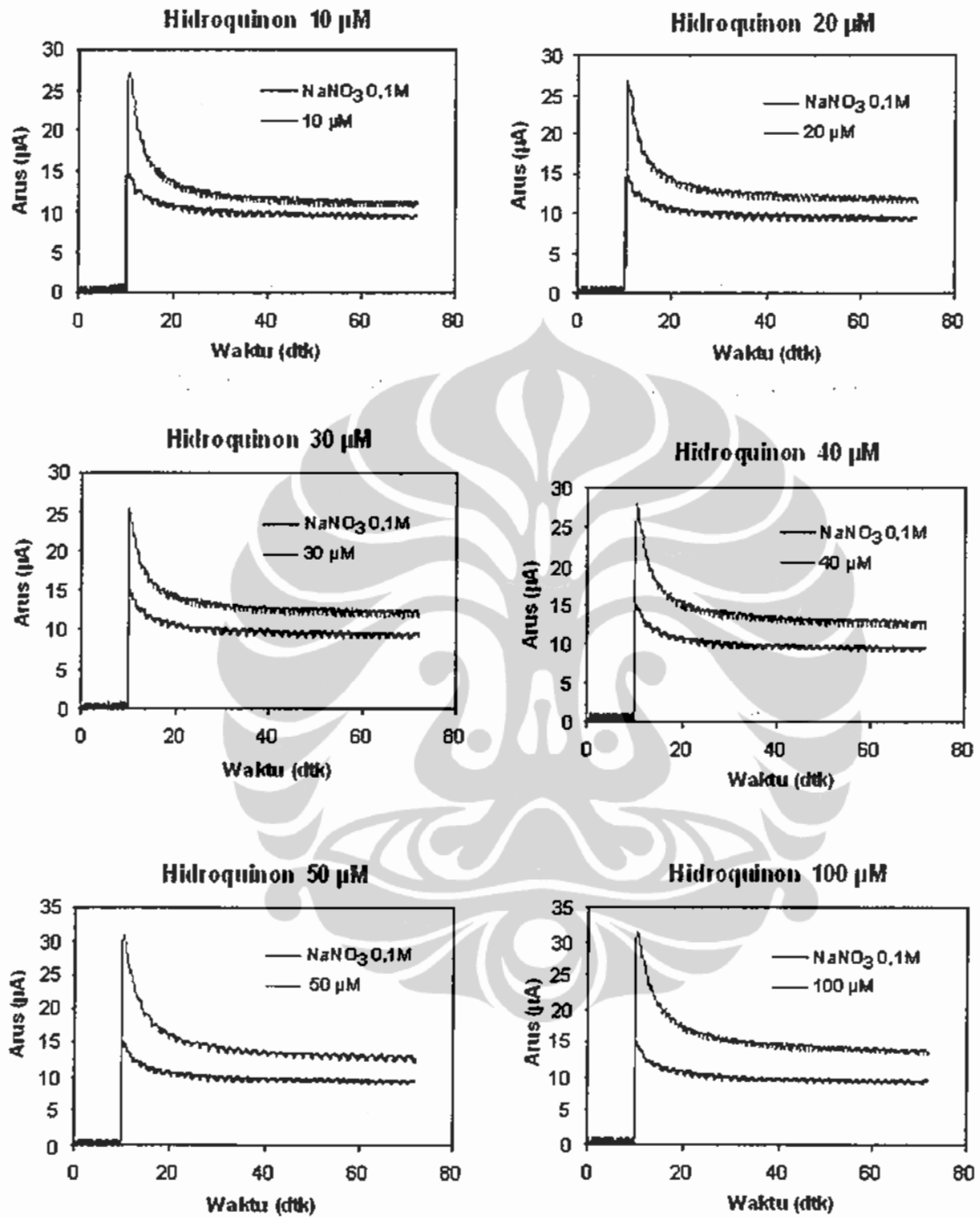


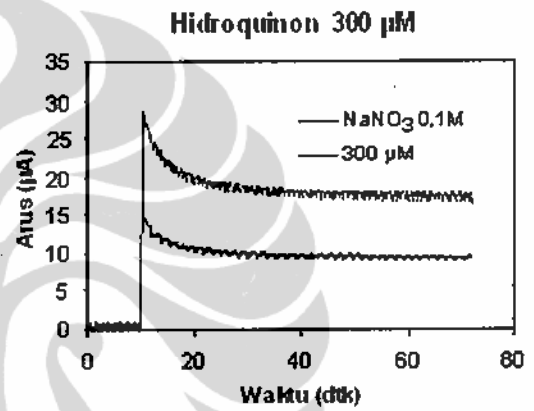
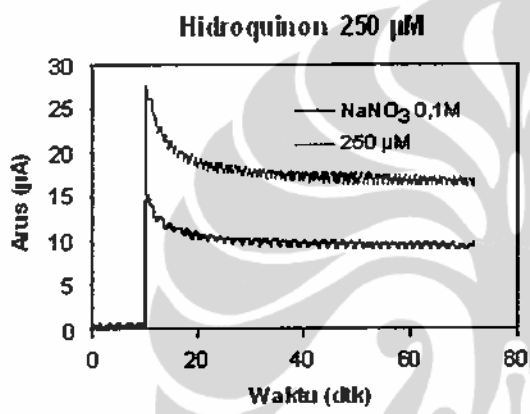
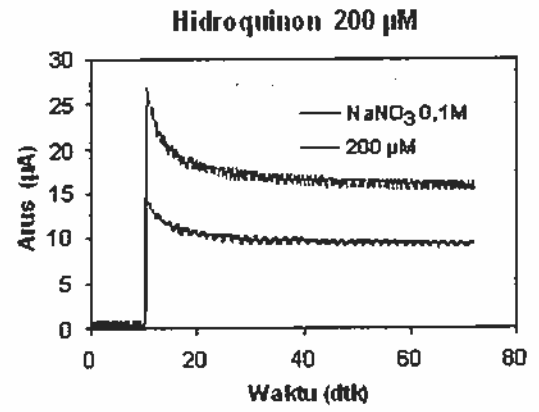
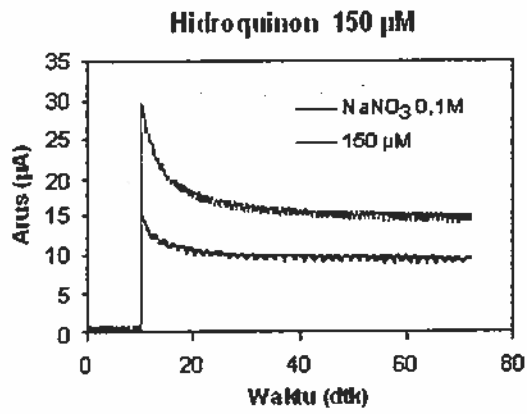
Lampiran 3. Amperogram Asam Benzoat



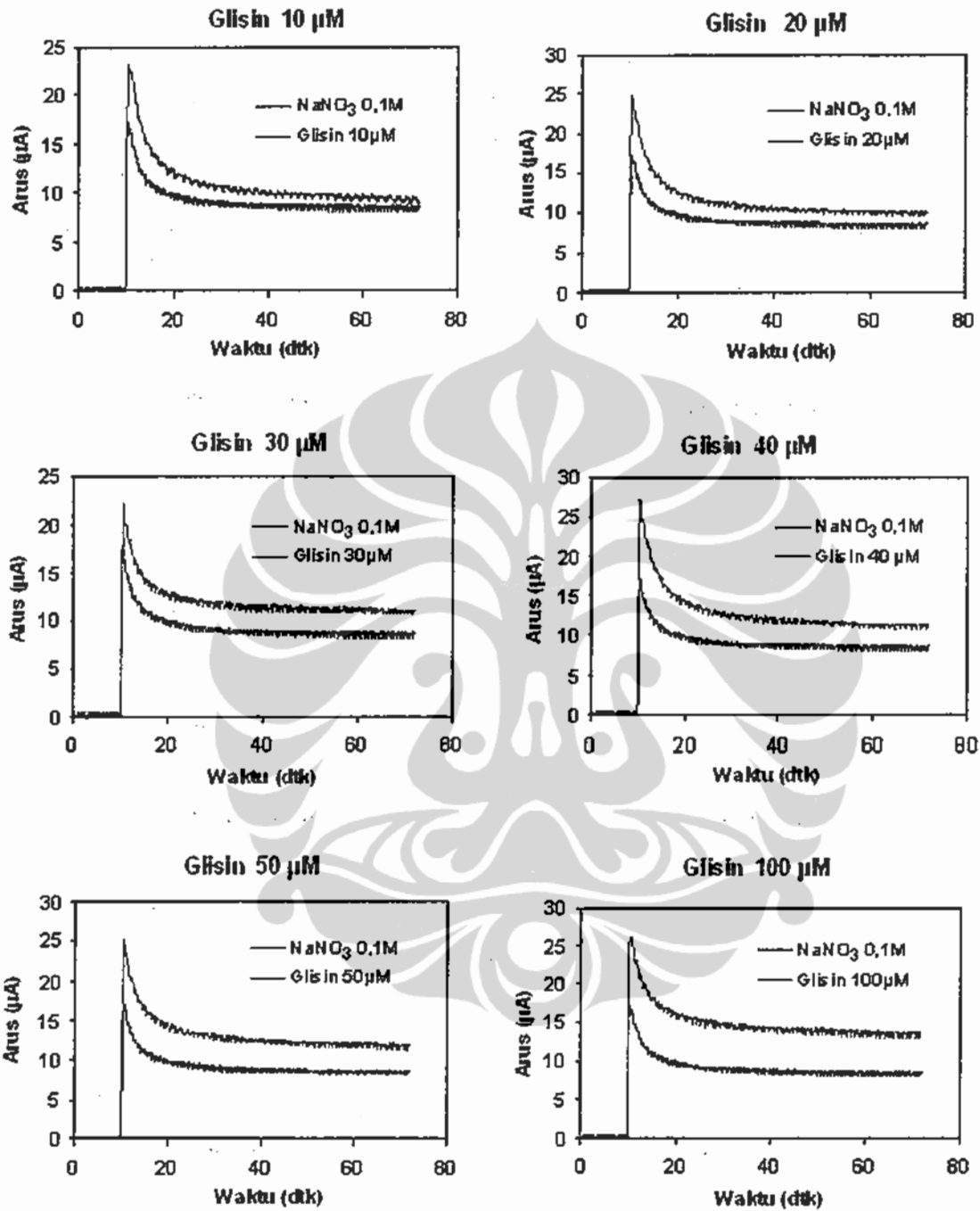


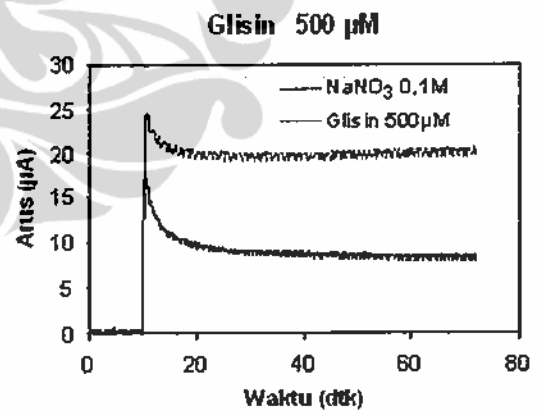
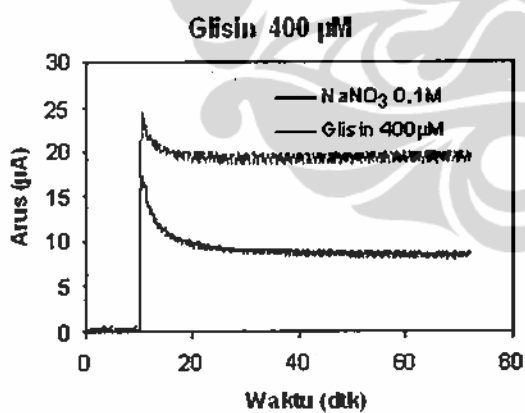
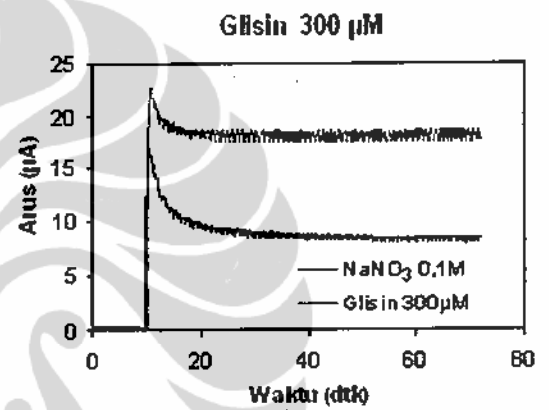
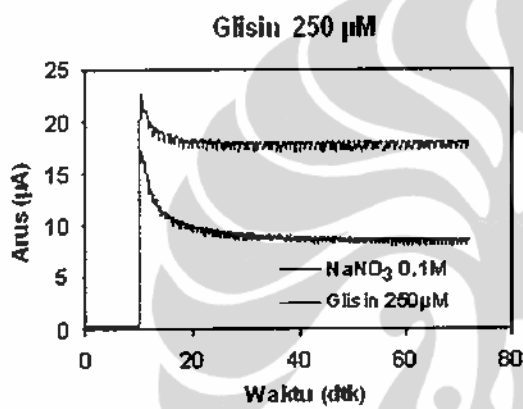
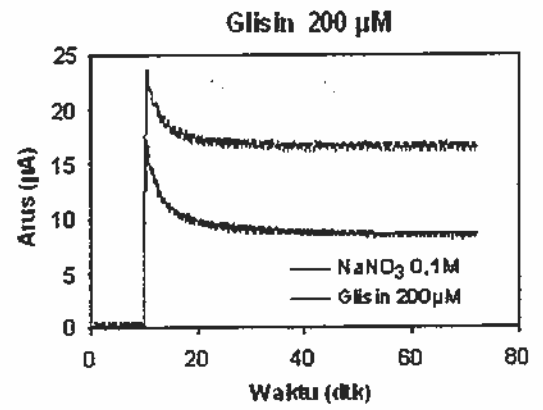
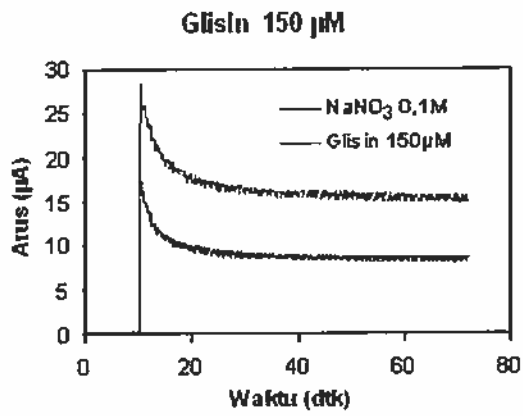
Lampiran 4. Amperogram Hidroquinon



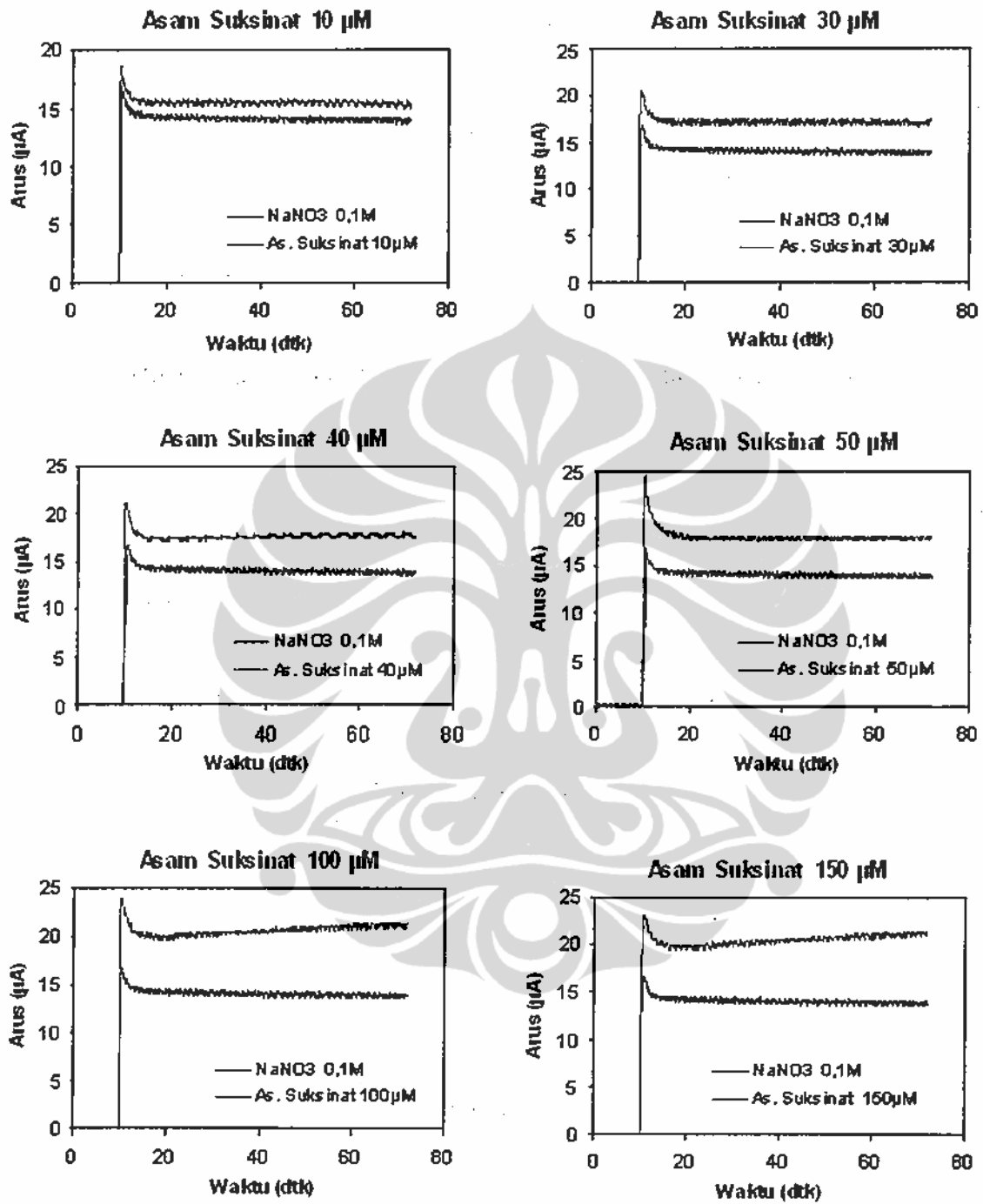


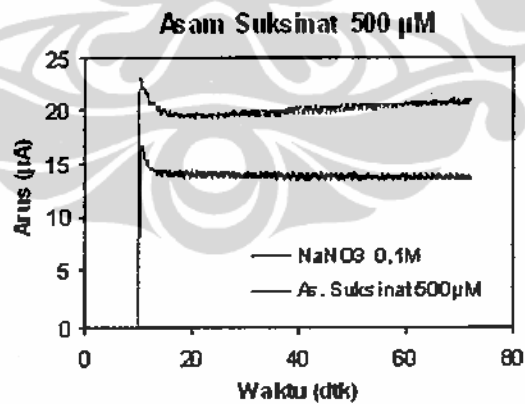
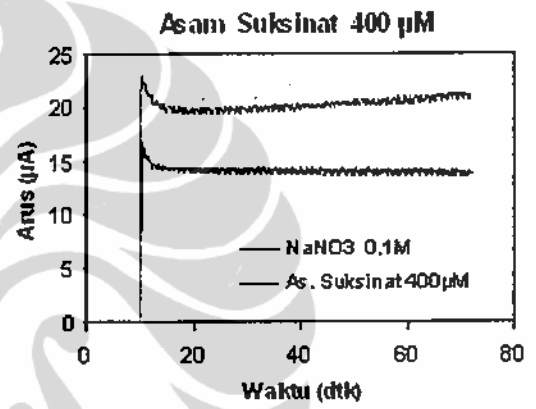
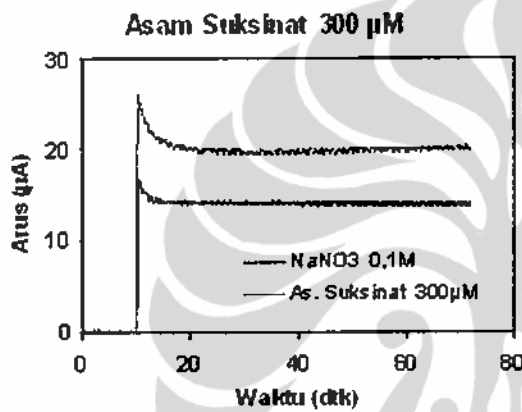
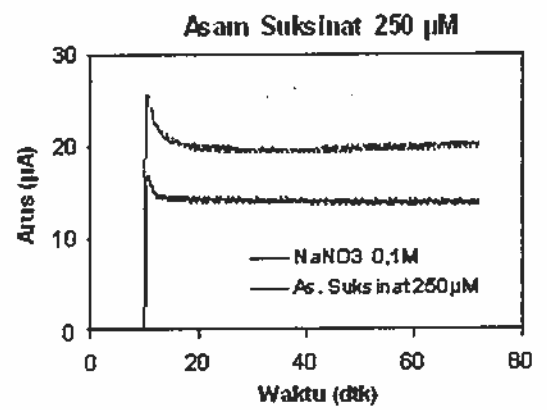
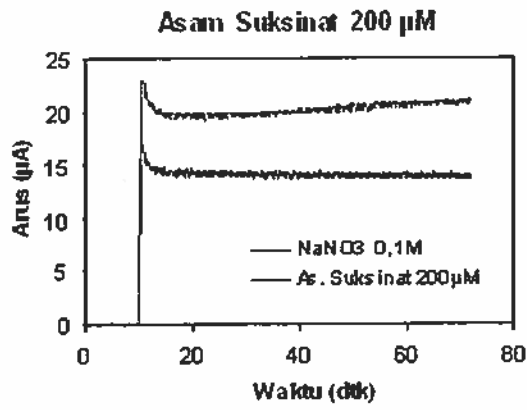
Lampiran 5. Amperogram Glisin





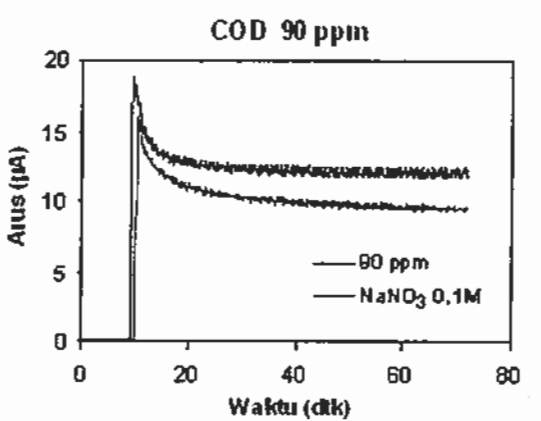
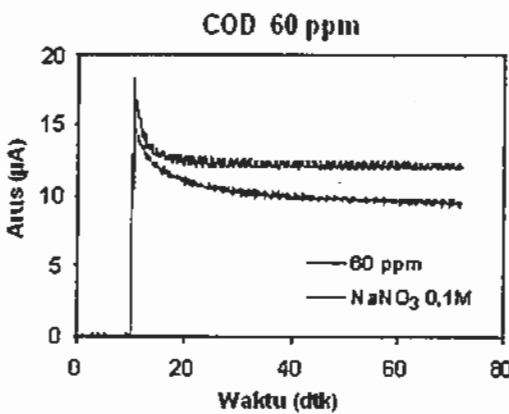
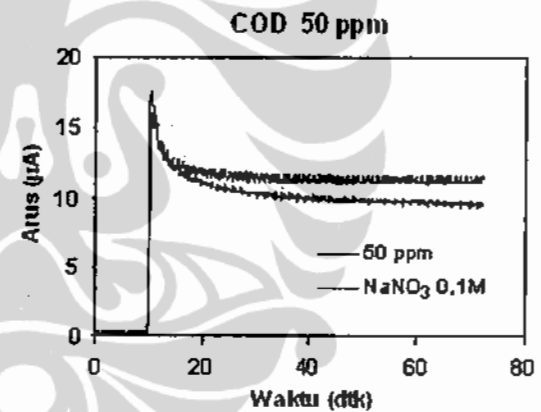
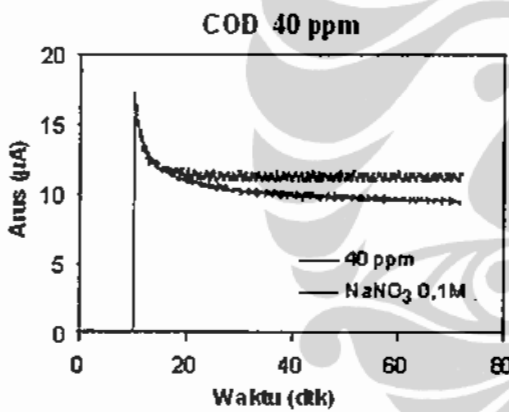
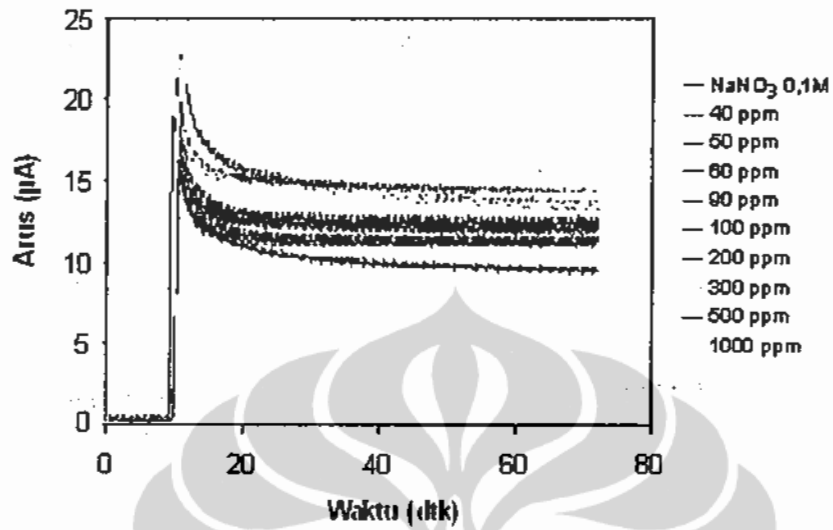
Lampiran 6. Amperogram Asam Suksinat

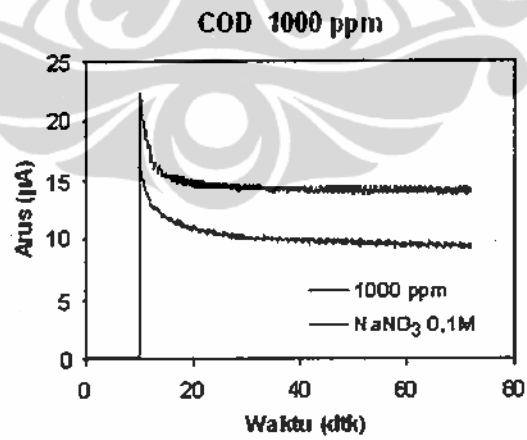
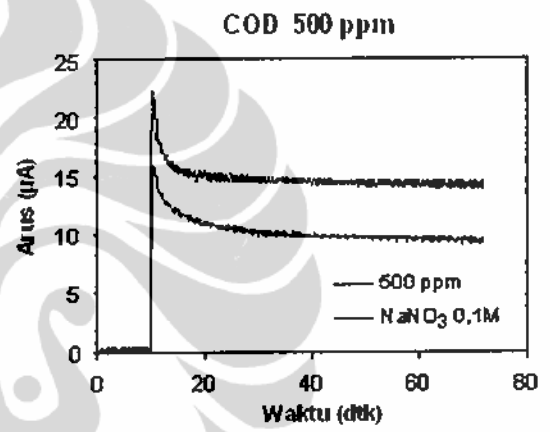
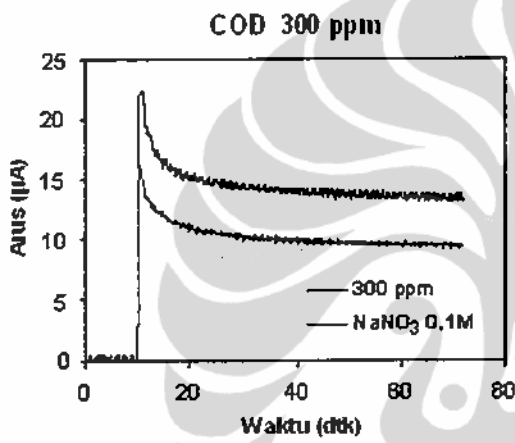
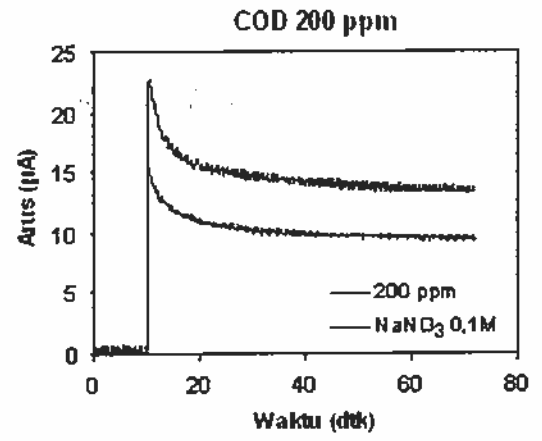
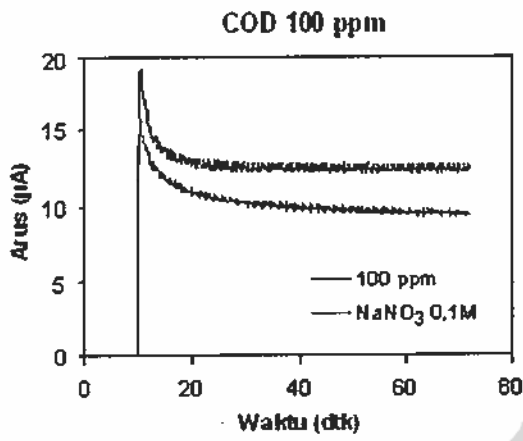




Lampiran 7. Amperogram COD

VOLTAMOGRAM STD COD





Lampiran 8. Perhitungan ukuran partikel Kristal dengan persamaan Scherrer

| No. | Satuan | Simbol | Operasi | Nilai Refluks Hidro | Nilai Template TritonX-100 |
|-----|-------------------------------|-----------|----------------------------------------|---------------------|----------------------------|
| 1 | Pjg gelombang sinar X (A) | λ | | 1.54184 | 1.54184 |
| 2 | Lebar puncak 0,5l (deg) | B | | 0.8243 | 0.8501 |
| 3 | B dalam rad | B' | $(B \times \pi) / 180$ | 0.0144 | 0.0148 |
| 4 | Puncak 2 θ acuan (deg) | a | | 25.42 | 25.27 |
| 5 | θ dalam rad | c | $(a \times \pi) / 360$ | 0.2217 | 0.2204 |
| 6 | Cos θ | d | cos c | 0.9999 | 0.9999 |
| 7 | Tebal partikel kristal (A) | t | $(0,9 \times \lambda) / (B' \times d)$ | 96.37 | 93.76 |
| 8 | Tebal partikel kristal (nm) | | t/10 | 9.64 | 9.38 |

Lampiran 9a. Data BET: Refluks Hidrotermal

| Line Number | Adsorption P/P ⁰ | Adsorption Volume cc STP/g | Desorption P/P ⁰ | Desorption Volume cc STP/g |
|-------------|-----------------------------|----------------------------|-----------------------------|----------------------------|
| 1 | 1,30E-08 | 0 | 0,967 | 57,810 |
| 2 | 0,008 | 8,659 | 0,955 | 57,320 |
| 3 | 0,029 | 9,950 | 0,943 | 56,890 |
| 4 | 0,039 | 10,360 | 0,930 | 56,490 |
| 5 | 0,048 | 10,690 | 0,918 | 56,130 |
| 6 | 0,063 | 11,170 | 0,906 | 55,770 |
| 7 | 0,076 | 11,540 | 0,894 | 55,440 |
| 8 | 0,086 | 11,870 | 0,881 | 55,120 |
| 9 | 0,101 | 12,300 | 0,869 | 54,780 |
| 10 | 0,120 | 12,860 | 0,856 | 54,440 |
| 11 | 0,140 | 13,420 | 0,844 | 54,140 |
| 12 | 0,160 | 13,990 | 0,828 | 53,780 |
| 13 | 0,180 | 14,550 | 0,815 | 53,480 |
| 14 | 0,200 | 15,140 | 0,799 | 53,120 |
| 15 | 0,240 | 16,300 | 0,785 | 52,790 |
| 16 | 0,280 | 17,530 | 0,773 | 52,520 |
| 17 | 0,320 | 18,800 | 0,758 | 52,200 |
| 18 | 0,360 | 20,190 | 0,739 | 51,790 |
| 19 | 0,400 | 21,730 | 0,719 | 51,370 |
| 20 | 0,440 | 23,450 | 0,699 | 50,900 |
| 21 | 0,480 | 25,430 | 0,679 | 50,470 |
| 22 | 0,520 | 27,700 | 0,659 | 49,960 |
| 23 | 0,560 | 30,410 | 0,639 | 49,380 |
| 24 | 0,600 | 33,710 | 0,619 | 48,620 |
| 25 | 0,639 | 37,690 | 0,600 | 47,580 |
| 26 | 0,659 | 40,080 | 0,580 | 46,110 |

| | | | | |
|----|-------|--------|-------|--------|
| 27 | 0,680 | 42,650 | 0,560 | 44,000 |
| 28 | 0,700 | 45,130 | 0,540 | 41,190 |
| 29 | 0,720 | 47,650 | 0,518 | 37,830 |
| 30 | 0,741 | 49,840 | 0,497 | 34,860 |
| 31 | 0,762 | 51,610 | 0,477 | 32,470 |
| 32 | 0,781 | 52,700 | 0,445 | 24,470 |
| 33 | 0,801 | 53,440 | 0,399 | 21,360 |
| 34 | 0,813 | 53,830 | | |
| 35 | 0,825 | 54,100 | | |
| 36 | 0,835 | 54,400 | | |
| 37 | 0,850 | 54,770 | | |
| 38 | 0,863 | 55,080 | | |
| 39 | 0,874 | 55,320 | | |
| 40 | 0,885 | 55,570 | | |
| 41 | 0,896 | 55,830 | | |
| 42 | 0,910 | 56,220 | | |
| 43 | 0,923 | 56,510 | | |
| 44 | 0,934 | 56,850 | | |
| 45 | 0,945 | 57,150 | | |
| 46 | 0,956 | 57,480 | | |
| 47 | 0,970 | 57,970 | | |
| 48 | 0,980 | 58,440 | | |
| 49 | 0,988 | 59,020 | | |
| 50 | 0,995 | 59,990 | | |

Lampiran 9b. Data BET: Pemanfaatan Template Triton X-100

| Line Number | Adsorption P/P ⁰ | Adsorption Volume cc STP/g | Desorption P/P ⁰ | Desorption Volume cc STP/g |
|-------------|-----------------------------|----------------------------|-----------------------------|----------------------------|
| 1 | 1,30E-08 | 0 | 0,972 | 91,850 |
| 2 | 0,00164 | 10,820 | 0,956 | 90,100 |
| 3 | 0,0200 | 13,220 | 0,944 | 89,250 |
| 4 | 0,0446 | 14,430 | 0,933 | 88,440 |
| 5 | 0,0508 | 14,680 | 0,916 | 87,500 |
| 6 | 0,0534 | 14,780 | 0,898 | 86,670 |
| 7 | 0,0664 | 15,250 | 0,881 | 85,910 |
| 8 | 0,0765 | 15,600 | 0,863 | 85,220 |
| 9 | 0,100 | 16,420 | 0,845 | 84,580 |
| 10 | 0,120 | 17,100 | 0,833 | 84,180 |
| 11 | 0,140 | 17,760 | 0,818 | 83,660 |
| 12 | 0,160 | 18,440 | 0,805 | 83,220 |

| | | | | |
|----|-------|--------|-------|--------|
| 13 | 0,180 | 19,130 | 0,789 | 82,710 |
| 14 | 0,200 | 19,810 | 0,776 | 82,290 |
| 15 | 0,240 | 21,220 | 0,764 | 81,890 |
| 16 | 0,280 | 22,640 | 0,741 | 81,090 |
| 17 | 0,320 | 24,090 | 0,721 | 79,870 |
| 18 | 0,360 | 25,600 | 0,702 | 77,760 |
| 19 | 0,400 | 27,210 | 0,685 | 73,630 |
| 20 | 0,440 | 28,930 | 0,667 | 66,040 |
| 21 | 0,480 | 30,880 | 0,644 | 55,650 |
| 22 | 0,519 | 33,060 | 0,604 | 44,690 |
| 23 | 0,560 | 35,640 | 0,546 | 36,630 |
| 24 | 0,599 | 38,760 | 0,519 | 34,220 |
| 25 | 0,639 | 42,560 | 0,495 | 32,370 |
| 26 | 0,660 | 44,930 | 0,480 | 31,310 |
| 27 | 0,679 | 47,620 | 0,456 | 29,330 |
| 28 | 0,699 | 50,750 | 0,415 | 27,090 |
| 29 | 0,718 | 54,450 | 0,397 | 26,330 |
| 30 | 0,739 | 59,140 | | |
| 31 | 0,758 | 64,550 | | |
| 32 | 0,779 | 71,340 | | |
| 33 | 0,800 | 78,170 | | |
| 34 | 0,812 | 81,180 | | |
| 35 | 0,823 | 83,090 | | |
| 36 | 0,833 | 84,110 | | |
| 37 | 0,843 | 84,820 | | |
| 38 | 0,854 | 85,310 | | |
| 39 | 0,878 | 86,220 | | |
| 40 | 0,905 | 87,290 | | |
| 41 | 0,929 | 88,420 | | |
| 42 | 0,941 | 89,120 | | |
| 43 | 0,952 | 89,860 | | |
| 44 | 0,963 | 90,740 | | |
| 45 | 0,972 | 91,770 | | |
| 46 | 0,981 | 93,270 | | |
| 47 | 0,987 | 94,750 | | |
| 48 | 0,991 | 96,730 | | |

CURRICULUM VITAE**IDENTITAS PRIBADI**

Nama lengkap : Drs. Muh. Nurdin, M.Sc.
NIP : 132 088 116
Jabatan Fungsional : Lektor Kepala
Gol/Pangkat : IVa /Pembina
Tempat /Tgl Lahir : Ujung Pandang/ 6 Juni 1966
Istri : Dra. Maulidiyah, M.Si (Dosen FMIPA Unhalu, Kendari)
Anak : Ishmah Farah Adiba
Nabila Zulfaikah
Ahmad Zulfan
Alamat Rumah : - Jl. Raya Akses UI No.11, RT. 03/RW. 01. Kel. Srengseng Sawah, Kec. Jagakarsa Jakarta Selatan 12640
- Kompleks Perumahan Dosen Universitas Haluoleo Blok V/28 Kampus Bumi Tridharma Andounohu, Kendari. Telp. 0401-394 623 HP.081 316 551 674
Email: mnurdin06@yahoo.com
Alamat Kantor : - Jurusan Kimia FMIPA Universitas haluoleo Kampus Bumi Tridharma, Andounohu Kendari 90234
Telp. 0401-394 623 Fax. 0401-390490

PENDIDIKAN:

1998: (S2) School of Chemistry, The University of Tasmania, Australia.
1992: (S1) Jurusan Kimia FMIPA, Universitas Hasanuddin, Makassar.
1986: SLA Sekolah Analis Kimia Menengah Atas (SAKMA), Makassar

PENELITIAN YANG SEMENTARA BERJALAN

1. Penelitian Fundamental DP2M-DIKTI Depdiknas 2007-2008 (Peneliti Utama).
2. Hibah Penelitian Tim Pascasarjana DP2M-DIKTI Depdiknas 2006-2008 (Tim Peneliti)

DRAFT PATEN:

Cara Baru Penentuan COD (*Chemical Oxygen Demand*) Contoh Air secara Fotoelektrokatalisis dan Rangkaian sel Foto Elektrokimia untuk Mengukur COD

KEGIATAN ILMIAH, KONFERENSI DAN WORKSHOP INTERNASIONAL

1. The Fifth International Symposium on Nanotechnology (Japan Nano 2007) February, 20-21st, 2007, Tokyo, Japan
2. The International Conference of Nanotech 2007, February 21-23, 2007, Tokyo, Japan
3. Tokyo Winter Symposium on Catalysis 2007, February 13, 2007, Ookayama, Japan,
4. International Conference on Chemical Science, ICCS-2007. May 24-26, 2007, Yogyakarta
5. International Conference on Neutron and X-Ray Scattering, July 23-28, 2007, Serpong
6. Workshop on International Scientific Paper Writing, DP2M-DIKTI September 6-8, 2007, Jakarta.
7. Seminar on Establishing A Research University Network, June 20, 2007. Jakarta
8. Asia Pacific Rim University, Enterprise Business Plan Competition, Singapore July 17th-18th, 2006.
9. Doctoral Student Conference, APRU, Singapore July 19th-20st, 2006.
10. Nanotechnology Laboratory Visit (Prof. Dr. Adrew Wee Lab), Material Science Department, National University of Singapore, Juli 21st, 2006.
11. Catalyst Laboratory Visit (Prof. Dr. Ambar Yatmo Lab), Chemistry Department, University Kebangsaan Malaysia, Juli 23st, 2006.
12. Nanotechnology Laboratory Visit (Dr. Ali Rinaldi), Material Science Department, University of Malaysia, Juli 24st, 2006.
13. The 7th International Conference on Quality in Research , September 7-8, 2006.
14. International Conference on Marine and Coastal Zone Natural Resources Management. Sahid Hotel Makassar , May 15-17, 2000
15. International Conference on Marine Management Program. Beach Gate Hotel, Makassar, June 26-28, 2000.

•PUBLIKASI ILMIAH YANG TERKAIT DENGAN DISERTASI

16. J.Gunlazuardi, **M.Nurdin**, H.Surahman, W.Wibowo, Supriyono and Y.K.Krisnandi: "Development of New Photoelectrochemical Cell for determination of Chemical Oxygen Demand", Communicated, 2008
17. **M. Nurdin**, W. Wibowo, Supriyono, M.B.Febrian, dan J. Gunlazuardi: Pengembangan Metode Baru untuk Penentuan COD (Chemical Oxygen Demand) berbasis sel Fotoelektrokimia: Karakterisasi Elektroda Kerja Lapis Tipis TiO₂/ITO. Jurnal Makara Seri Sains, Submitted, 2008.
18. Jamuzi Gunlazuardi, **Muh. Nurdin**: "Chemical Oxygen Demand Measurement Based on Initial Photocurrent Evolved During Photoelectrocatalysis Employing TiO₂ Film Electrode" .Drafted, 2008.
19. **Muh. Nurdin**, Atsushi Ikai, Jamuzi Gunlazuardi: "Atomic Force Microscopy for Surface Analysis of Nanostructured Film TiO₂ Photocatalyst" Drafted, 2008

20. **Muh. Nurdin.**, Hedi Surahman, Cholid Syahroni, Jamuzi Gunlazuardi "Synthesis and Characterization of Nanostructured Titania Film Electrode for Solar Energy Conversion". Workshop on Nanoscience for Solar Energy Conversion, 27-29 October 2008., Miramare- Trieste, Italy.
21. **Muh. Nurdin**, Widayanti Wibowo, Jamuzi Gunlazuardi:" The Determination Of Organic Compound Degradation Based On Nano-Photoelectrocatalytic System".Asia Pacific Rim University Doctoral Student Conference, 2008. Vladivostoc, Rusia
22. **Muh. Nurdin** and Jamuzi Gunlazuardi: "A New Infrastructure Technology for Designing Chemical Oxygen Demand Portable Instrument by Nanoporous Photoelectrocatalytic System", Presented on The Asia Pacific Rim University, Enterprise Business Plan Competition, Singapore 17th-18th July, 2006. and APRU Doctoral Students Conference, July 19th-21st, 2006. National University of Singapore, Singapore
23. **Muh. Nurdin**, Hedi Surahman, Dedi T.N.Adi, Uyi Sulaeman, Yuni, K. Krisnandi and Jamuzi Gunlazuardi:" Reactor Design and Photocatalytic Activity of TiO₂ Thin Film Nanoporous for Chemical Oxygen Demand Measurement" Presented on The 7th International Conference on Quality in Research ,7-8 September 2006.
24. **Muh. Nurdin**, Hedi Surahman, Jamuzi Gunlazuardi, Atsushi Ikai "Particle Analysis of Photocatalyst TiO₂ Nanostructure Material By Atomic Force Microscopy". Presented on International Conference on Chemical Science, ICCS-2007. 24-26 May 2007, Yogyakarta
25. **Muh. Nurdin:** X-Ray and AFM Analysis of Particle Size on Photocatalyst Titanium Dioxide". International Conference on Neutron and X-Ray Scattering, 23-28 July 2007, Serpong.
26. Jamuzi Gunlazuardi, **Muh. Nurdin**, Supriyono, Hedi Surahman:" Metode Baru Penentuan COD (Chemical Oxygen Demand) Berbasis Sistem Fotoelektrokatalisis Menggunakan Anoda Lapis Tipis TiO₂" dipresentasikan pada Science Day FMIPA-UI, 16-17 Desember 2007.
27. **Muh. Nurdin**, Muh. Natsir, Hedi Surahman, Jamuzi Gunlazuardi:" Preparation and Characterization of Nanostructured Titanium Dioxide as a Photocatalyst. Seminar Nasional Kimia-HKI, 7-8 Agustus 2007. PSJ-UI.
28. Hedi Surahman, **Muh. Nurdin**, Yuni K. Krisnandi dan jamuzi Gunlazuardi." Preparasi dan Aktivitas Fotokatalitik Lapisan Tipis TiO₂ pada Bagian Dalam Tabung Gelas dengan Metode Sol-Gel. Seminar Nasional Masyarakat Katalis Indonesia (MKICS) Indonesian Catalyst Society. 26-27 Juni 2006. PSJ-UI.
29. J.Gunlazuardi, **M.Nurdin**, H.Surahman, Y.K.Krisnandi. *Electric Field Effect on TiO₂ Film Coated on to an IWGCT Reactor*. IUPAC- 21 Symposium. April 2-4, 2006.Kyoto, Japan

PUBLIKASI ILMIAH LAINNYA:

30. Paul B, **Nurdin, M**, Nesterenko, P., and Haddad, P.R., (1998). Separation of metal ions using a polymeric reversed-phase column and a methyithymol blue containing mobile phase. *Analytical Communication*, 35: 17-20.
31. **Nurdin, M.** (1997). The Differences of Educational Systems between Indonesia and Australia. Presented on The Posgraduate International Students Conference. Victoria University of Technology, Melbourne, Australia July 17-19.
32. **Nurdin, M.** (1998). Analytical Methods for The Determination of Metals. Theses, School of Chemistry, University of Tasmania, Australia.
33. **Nurdin, M.** (2001). Flow Injection Analysis for Trace Metals Determination in Enviromental Samples. Alumni IAEUP AGRI-SAINS, Vol. II No. 1, 2001. No. ISSN 1411-7061.
34. **Nurdin M.** (2001). Development of High Performace Liquid Chromatography In Determination of Metals in Envoromental Sampless. Seminar on Research Deseminatoin of Australia, Alumni Kendari, July 24-25.
35. **Nurdin M. and Ratna** (2000). Detection of Metal Ions by PRP Column In HPLC Develompmet. *Wiptek Jurnal*, June (ed). 6-8 ISSN 0854-0667.
36. **Nurdin M..** (2000). The Determination of Zinc by Dynamic Chelation ion Choromatography. *Eksata Sains Jurnal*. ISSN 1411-1047. Vol. No. 2, February.
37. **Nurdin, M.** (2000). Metals Ion Seperation using A Polymeric Reversed-Phase Column. *Paradigma Sains Journal* ISSN 1410-3485 Vol. IV No. 1 June.
38. **Nurdin, M.** (1999). High Peformance Chelation Ion Choromatography for the Determination of Trace Metals. Proceeding Industrial And Enviromental Chemistry. Indonesian. Chemistry Network, Santika Hotel Yogyakarta, November 16-17.
39. **Nurdin, M.** (2000). Rapid Method for the Determination of Metals in Enviromental Samples. Seminar on Dessemination of Australian Alumni. Kendari, agust, 18-19.
40. **Nurdin, M.**(1998). Determination. of Zinc. In the Presence of Excess Calsium by Using UV-Vis Spectrometry. *Paradigma Sains Journal* ISSN 1410-4385 Vol II No.2. August (ed).
41. **Nurdin, M.** (1999). Flame Atomic Absorpsion Spectrometry for Zinc in Gypsum Sample. *Paradigma Sains Journal* ISSN 1410-4385 Vol. III No.1. April (ed).
42. Maulidiyah, and **Nurdin, M.**, (1999)Analysis of Heavy Metals (Fe, Cu, and Mn) by Atomic Absorption Spectrometric. *Wiptek Journal*, June (ed). 6-8 ISSN 0854-0667.
43. **Nurdin, M.**, (1999). The Determination of Zinc in the Presence of Excess Calcium by Flame Atomic Absorption Spectrometry. Proceeding Chemistry in Indonesia Development. Indonesia Chemisty Network, Santika Hotel Yogyakarta, April 20-21.

44. Maulidiyah.and **Nurdin, M** (1999). Preliminary Study: Biomolecules Separation on *Hypnea sp*, Mimbar Akademik.
45. Maulidiyah., and **Nurdin, M.**, (2000) Separation Technique of Bioactive on *Eucheuma cottonii* (Red Algae). Dana Rutin/OPF Unhalu.
46. Maulidiyah., and **Nurdin, M.**, (2000). Chemical Compound on *Hypnea sp* (Red Algae) in dichloromethane extract. Wiptek Journal, Juna (ed). 6-8 ISSN 0854-0667.
47. Maulidiyah., **Nurdin, M.**, (1998). Gel Quality Improvement of *Gracilaria sp.* (Red Algae) in the Water of Southeast Sulawesi. Dana ADB Loan No. 1253-INO.

TRAINING :

| Tahun | Jenis Training | Tempat |
|-------|---------------------------------------------------------------------------------------------|--------------|
| 2006 | <i>Atomic Force Microscopy (AFM) Operator</i> | Tokyo-Jepang |
| 2006 | Asesor Badan Akreditasi Nasional – Perguruan Tinggi | Jakarta |
| 2006 | ISO 9000 (khusus untuk Perguruan Tinggi) | Jakarta |
| 2004 | ISO 1725 | Jakarta |
| 2004 | ISO 9001 | Jakarta |
| 2004 | ISO 1400 | Jakarta |
| 2001 | AMDAL (Type-A) | Makassar |
| 2001 | AMDAL (Type-B) | Makassar |
| 2001 | AMDAL (Type-C) | Makassar |
| 2001 | Co-Op Education (EIUDP-CIDA-Canada) | Kendari |
| 2001 | Pengembangan Infrastruktur Jaringan Sistem Informasi On Line E-Campus PKSDM DIKTI Depdiknas | Bogor |
| 2001 | Quality Management Perguruan Tinggi (EIUDP-CIDA-Canada) | Kendari |
| 2000 | Sistem- Sistem Dinamik Pengelolaan Lingkungan | Makassar |
| 2000 | Penyusunan Buku Ajar Kimia Lingkungan | Makassar |
| 2000 | Pengelolaan Pencemaran Lingkungan | Makassar |
| 2000 | Penerjemahan Buku Teks | Makassar |

PENGALAMAN KERJA :

- 1994-Sekarang : Staf Pengajar Jurusan Kimia FMIPA-Universitas Haluoleo Kendari
- 1999-2004 : Ketua Linkage (Kerjasama Industri, Instansi dan Pemerintah Daerah), FMIPA Universitas Haluoleo Kendari.
- 2002-2004 : Ka. Laboratorium. Kimia FMIPA Universitas Haluoleo, Kendari
- 2001-2004 : Instruktur AMDAL/Peneliti, Pusat Penelitian Lingkungan Hidup Universitas Haluoleo, Kendari.

- 2002-2005 : Wakil Dekan FKIP-Universitas Muhammadiyah Kendari
 2001-2004 : Kepala Pusat Penelitian Lingkungan Hidup Universitas Muhammadiyah Kendari.
 2005- Sekarang : Ketua Lembaga Kerjasama dan Pengembangan, Universitas Muhammadiyah Kendari.
 2004-2006 : Penerjemah Paten, Biro Oktroi Roseno, Jakarta
 2004-2006 : Konsultan AMDAL dan Studi Lingkungan, PT. Buah Bumi Bersama.
 2006-2007 : *Research Assistant, Dynamic and Chemical Resources Lab. Tokyo Institute of Technology, Jepang*
 1990-1991 : Staf QC. PT. Indofood Sukses Makmur, Surabaya
 1991-1993 : Staf QC. PT. Indofood Sukses Makmur, Makassar
 1993-1994 : Staf QA. PT. Tempo Scan Chemie, Ltd (Industri Farmasi), Jakarta
 1986-1988 : Staf R & D, PT. Bukaka Agro Industri, Makassar
 1985-1986 : QC.Lab. PT. Industri Pesawat Terbang Nusantara, Bandung

PENGALAMAN EKSTERNAL: AMDAL (ANALISIS MENGENAI DAMPAK LINGKUNGAN) DAN STUDI LINGKUNGAN

| Tahun | Kegiatan | Sumber Dana |
|--------------|--------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------|
| 2006 | Audit Pengelolaan Lingkungan | PT. Johnson and Johnson, Jakarta |
| 2006 | Penyusunan Baku Mutu PLTA (Lokasi Waduk Suralaya, Jawa Barat) | Dirjen Energi dan Ketenagalistrikan, Dept Energi dan Sumber Daya Mineral, Jakarta |
| 2005 | Penyusunan Baku Mutu PLTA (Lokasi Waduk Cirata, Jawa Barat) | Dirjen Energi dan Ketenagalistrikan, Dept Energi dan Sumber Daya Mineral, Jakarta |
| 2005 | Penyusunan Baku Mutu PLTA (Lokasi Waduk Saguling, Jawa barat) | Dirjen Energi dan Ketenagalistrikan, Dept Energi dan Sumber Daya Mineral, Jakarta |
| 2004 | Studi AMDAL Pelabuhan Kab. Kolaka Sultra | Dep. Hub- Pemda Tk. II Kolaka |
| 2004 | Studi AMDAL Perumahan Seribu Unit | Pemda Kab.TK. II Kolaka |
| 2003 | Studi AMDAL Pembangunan Fasilitas Olaraga Raha Kota Raha Kab. Muna Sulawesi Tenggara | Pemda Kab. Tk. II Muna |
| 2003 | Studi AMDAL Reklasi dipantai kota raha Kab Muna Sulawesi Tenggara | Pemda. Kab. Tk. II Muna |
| 2003 | Studi AMDAL/ UKL-UPL pembangunan kota Raha Kab Muna. | Pemda. Kab. Tk. II Muna Muna. |

| | | |
|------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------|
| 2002 | Sulawesi Tenggara Studi Analisis Mengenai Dampak Lingkungan (AMDAL) Daerah Pembangunan Pelabuhan penyeberangan Feri Tondasi, Kab. Muna Sulawesi Tenggara. | Dinas Perhubungan Prop. Sultra |
| 2002 | Studi Analisis Mengenai Dampak Lingkungan (AMDAL/UKL-UPL) Lokasi Transmigrasi Nelayan Tondonggeu Kendari Sulawesi Tenggara. | Dinas Trasmigrasi Prop. Sultra |
| 2002 | Studi Analisis Mengenai Dampak Lingkungan (AMDAL/UKL-UPL) Lokasi Trasmigrasi Nelayan Nelayan petoaha Kendari Sulawesi Tenggara. | Dinas trasmigrasi Prof. Sultra. |
| 2002 | Studi Analisis Mengenai Dampak Lingkungan (AMDAL/UKL-UPL) Lokasi Trasmigrasi Tangketada Watubangga Kab Kolaka Sulawesi Tenggara. | Dinas Trasmigrasi Prop. Sultra |
| 1988 -1990 | Studi Pencemaran dan Monitoring Limbah cair Pabrik Gula Camming, Bone Sulsel | Bappeda Sulsel |
| 1998-1990 | Studi Pencemaran dan Monitoring Limbah cair Pabrik Gula Arasoe, Bone Sulsel | Bappeda Sulsel |
| 1988 -1990 | Studi Pencemaran dan Monitoring Limbah cair Pabrik Gula Takalar, Takalar Sulsel | Bappeda Sulsel |
| 1988 -1990 | Studi Kualitas Air Tambak Takalar | Bappeda Sulsel |
| 1988 -1990 | Studi Kualitas Air Tambak Tallo | Bappeda Sulsel |
| 1988 -1990 | Studi Kualitas Air Tambak Pangkep | Bappeda Sulsel |