



**UNIVERSITAS INDONESIA**

**Pengembangan Sistem Sensor *Chemical Oxygen Demand*  
Berbasis Fotoelektrokatalisis :  
Karakterisasi Elektroda TiO<sub>2</sub>/FTO dan Respon  
Arus Cahaya Terhadap Beberapa Senyawa Organik**

**TESIS**

**Diajukan sebagai salah satu syarat untuk memperoleh  
gelar Magister Sains**

**IRWAN SANTOSO  
0806421810**

**FAKULTAS MATEMATIKA DAN ILMU PENGETAHUAN ALAM  
PROGRAM STUDI MAGISTER ILMU KIMIA  
DEPOK  
DESEMBER 2010**

**Universitas Indonesia**

## PERNYATAAN ORISINALITAS

Tesis ini adalah hasil karya saya sendiri, dan semua sumber baik yang dikutip maupun dirujuk telah saya nyatakan dengan benar.



Nama : Irwan Santoso  
NPM : 0806421810  
Tanda Tangan :  
Tanggal : 27 Desember 2010

## HALAMAN PENGESAHAN

Tesis ini diajukan oleh

Nama : Irwan Santoso  
NPM : 0806421810  
Program Studi : Kimia  
Judul Skripsi : Pengembangan Sistem Sensor *Chemical Oxygen Demand* Berbasis Fotoelektrokatalisis : Karakterisasi Elektroda TiO<sub>2</sub>/FTO dan Respon Arus Cahaya Terhadap Beberapa Senyawa Organik

Telah berhasil dipertahankan di hadapan Dewan Penguji dan diterima sebagai bagian persyaratan yang diperlukan untuk memperoleh gelar Magister Sains pada Program Studi Magister Ilmu Kimia, Departemen Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Indonesia

### DEWAN PENGUJI

Pembimbing : Dr. Jarnuzi Gunlazuardi ( )  
Pembimbing : Dr. Ivandini Tribidasari A. ( )  
Penguji : Dr. Ridla Bakri, M.Phil. ( )  
Penguji : Dr. Endang Saepudin ( )  
Penguji : Dr. Yuni Krisyuningsih K. ( )  
Penguji : Dr. Asep Saefumillah, M.Si. ( )

Ditetapkan di : Depok  
Tanggal : 27 Desember 2010

## KATA PENGANTAR

Alhamdulillah, segala puji syukur penulis persembahkan kepada Allah SWT yang telah melimpahkan rahmat, karunia dan petunjuk-Nya sehingga penulis dapat menyelesaikan tugas akhir ini sesuai waktu yang ditargetkan. Salawat dan salam semoga senantiasa terlimpahkan kepada baginda besar Nabi Muhammad SAW yang merupakan suri tauladan bagi semesta alam.

Rasa terima kasih yang begitu dalam, penulis sampaikan kepada orang-orang tercinta yang sangat berarti bagi penulis;

1. Kepada orang tua dan isteri tercinta (Ani Purwanti) yang telah berkorban begitu besar serta selalu memberikan motivasi dan doa.
2. Kepada Bpk. Drs. Hendriyanto Hadi Tjahyono, M.Si selaku Kepala Pusdiklat BATAN, Bpk. Drs. Heru Umbara selaku Kepala PTLR, dan Dr. Djarot WS selaku Deputi PTDBR BATAN yang telah memberi kesempatan untuk menempuh pendidikan magister sains ilmu kimia
3. Kepada Bpk Dr. Jarnuzi Gunlazuardi dan Ibu Dr. Ivandini Tribidasari Anggraningrum selaku dosen pembimbing penelitian yang telah begitu banyak memberikan arahan dan dorongan semangat.
4. Kepada Bpk Dr. Ridla Bakri, M.Phil. selaku Ketua Departemen Kimia FMIPA UI dan Bpk. Dr. Endang Saepudin selaku Ketua Program Studi Magister Ilmu Kimia yang telah memberikan kesempatan dan bantuan dalam penelitian.
5. Kepada seluruh dosen Departemen Kimia FMIPA UI yang telah memberikan begitu banyak ilmu yang bermanfaat.
6. Kepada Ibu Dr. Yuni Krisyuningsih K. dan Bpk Hedi Surahman, M.Si. yang telah banyak menyediakan waktu untuk berdiskusi dan memberikan ide serta saran, selama penelitian berlangsung hingga selesainya penyusunan tesis ini.
7. Kepada Hendra AP., Antoni A., Cholid S., dan Destya (anggota *Photocatalyst Research Group*) yang selalu berbagi informasi, pengetahuan dan kerja-samanya selama penelitian.

8. Kepada Bpk. Ir. Suryantoro, MT., Ir. Suryanto dan teman-teman PLP PTLR (BT, MJP, MN, Mis, MR, SG, PP) yang telah begitu banyak memberikan dorongan semangat dan kesempatan mempergunakan fasilitas laboratorium.
9. Kepada Fatih Nabil Adinata dan Farid Fadhil Adinata yang sabar menunggu penulis pulang kuliah untuk bisa bermain dan bercanda..
10. Kepada Mbak Ina, Mbak Cucu, dan Pak Trisno yang telah banyak membantu terlaksananya penelitian dan penulisan tugas akhir ini.
11. Kepada teman-teman mahasiswa S2 Ilmu Kimia atas suasana yang nyaman dan terimakasih kepada Amin F atas pinjaman reaktor COD.
12. Kepada semua pihak yang tidak bisa disebutkan namanya yang telah membantu dan memberikan dukungan serta semangat kepada penulis.

Pada akhirnya penulis berharap tesis yang sudah selesai disusun dapat berkontribusi bagi kemajuan ilmu pengetahuan, amien.

Depok, 27 Desember 2010

Penulis

**HALAMAN PERNYATAAN PERSETUJUAN PUBLIKASI  
TUGAS AKHIR UNTUK KEPENTINGAN AKADEMIS**

---

Sebagai sivitas akademik Universitas Indonesia, saya yang bertanda tangan di bawah ini:

Nama : Irwan Santoso  
NPM : 0806421810  
Program Studi : Imu Kimia  
Departemen : Kimia  
Fakultas : Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam  
Jenis karya : Tesis

demi pengembangan ilmu pengetahuan, menyetujui untuk memberikan kepada Universitas Indonesia Hak Bebas Royalti Noneksklusif (*Non-exclusive Royalty Free Right*) atas karya ilmiah saya yang berjudul :

Pengembangan Sistem Sensor *Chemical Oxygen Demand* Berbasis Fotoelektrokatalisis : Karakterisasi Elektroda TiO<sub>2</sub>/FTO dan Respon Arus Cahaya Terhadap Beberapa Senyawa Organik

beserta perangkat yang ada (jika diperlukan). Dengan Hak Bebas Royalti Noneksklusif ini Universitas Indonesia berhak menyimpan, mengalihmedia/format-kan, mengelola dalam bentuk pangkalan data (database), merawat, dan memublikasikan tugas akhir saya selama tetap mencantumkan nama saya sebagai penulis/pencipta dan sebagai pemilik Hak Cipta.

Demikian pernyataan ini saya buat dengan sebenarnya.

Dibuat di : Depok  
Pada tanggal : 27 Desember 2010  
Yang menyatakan

( Irwan Santoso)

## ABSTRAK

Nama : Irwan Santoso  
Program Studi : Ilmu Kimia  
Judul : Pengembangan Sistem Sensor *Chemical Oxygen Demand*  
Berbasis Fotoelektrokatalisis : Karakterisasi Elektroda TiO<sub>2</sub>  
/FTO dan Respon Arus Cahaya Terhadap Beberapa Senyawa  
Organik

Metode cepat penentuan *Chemical Oxygen Demand (COD)* pada limbah cair menggunakan probe berbasis sistem nano-fotoelektrokatalisis telah dikembangkan. Dengan metode ini, proses degradasi dari bahan organik terlarut dalam limbah cair diukur langsung secara kuantitatif dari transfer elektron pada elektroda lapis tipis TiO<sub>2</sub> nanopartikel. Telah dilakukan preparasi lapisan tipis TiO<sub>2</sub> berukuran nano yang dilekatkan pada substrat gelas berlapis SnO<sub>2</sub>-F (FTO). Preparasi lapisan tipis (*film*) TiO<sub>2</sub> dilakukan dengan cara *dip-coating* ke dalam sol-gel, dilanjutkan dengan kalsinasi pada suhu 550 °C. Pada TiO<sub>2</sub> hasil sintesis dilakukan karakterisasi menggunakan UV-Vis *diffuse reflectance* spektrofotometer dan *X-ray Diffraction (XRD)*, sedangkan lapisan tipis hasil preparasi dikarakterisasi menggunakan *scanning electron microscopy (SEM)* dan sistem elektrokimia. Berdasar spektrum UV-Vis dapat diketahui TiO<sub>2</sub> yang dihasilkan memiliki energi celah (*band gap*) sebesar 3,24 eV. Hasil pengukuran XRD menunjukkan bahwa film yang dihasilkan didominasi oleh TiO<sub>2</sub> dalam bentuk anatase dan mempunyai ukuran kristal sebesar 10,52 nm. Hasil SEM menunjukkan bahwa lapisan tipis terdiri dari partikel homogen berukuran 52,63 nm dan tebal lapisan TiO<sub>2</sub> sebesar 1216,83 nm (20X pelapisan). Uji fotoelektrokimia dilakukan dengan menempatkan film TiO<sub>2</sub> sebagai elektroda kerja pada sistem elektrokimia tiga elektroda dengan elektroda bantu Pt dan elektroda pembanding Ag/AgCl. Dalam penelitian ini dilakukan optimasi sistem meliputi jumlah LED UV, bias potensial, tingkat pengisian TiO<sub>2</sub> dan pengaruh pH. Hasil penelitian menunjukkan bahwa aktivitas fotokatalis optimum diperoleh pada kondisi tingkat pelapisan sebanyak 25 pelapisan dengan tingkat pengisian TiO<sub>2</sub> sebesar 0,937 mg/cm<sup>2</sup>, besaran bias potensial 300 mV, pH 4-10 dan jumlah lampu 8 LED UV (8X3mW). Hasil optimasi ini digunakan untuk mengatur kondisi probe COD dalam uji penentuan nilai COD terhadap sampel cair yang masing-masing mengandung glukosa, metanol, kalium hidrogen phtalat (KHP), asam oksalat dan asam benzoat. Hasilnya menunjukkan bahwa semua yang diujikan memberikan respon serupa yaitu arus cahaya meningkat sebanding dengan naiknya konsentrasi, yang juga bermakna sebanding dengan kenaikan nilai COD. Sebagai perbandingan, COD sample sintetis ditentukan dengan metoda ini masih memberikan nilai yang relatif berbeda (bias maksimum 33,38%) dengan hasil penentuan dengan metoda standard (cara dikromat). Sistem yang dirancang pada penelitian ini mampu mengukur dengan baik pada konsentrasi COD antara 0 – 200 mg/L O<sub>2</sub>.

Kata Kunci : COD, TiO<sub>2</sub>, arus cahaya, karakterisasi, fotoelektrokatalisis  
xiii+89 halaman; 26 gambar ; 5 tabel  
Daftar Pustaka : 39 (1980-2009)

## ABSTRACT

Name : Irwan Santoso  
Program Study : Chemistry  
Title : Development of Chemical Oxygen Demand Sensor System  
Based Photoelectrocatalysis : Characterization TiO<sub>2</sub>/FTO  
Electrode and Photocurrent Response Against Some Organic  
Compounds

A rapid method for determination of chemical oxygen demand (*COD*) in waste water using probe based on photoelectrocatalysis has been developed. With this method, degradation process of dissolved organic matter in water sample is measured simply by direct quantifying the amount of electrons transferred at a nanosized TiO<sub>2</sub> film electrode. Nanosized TiO<sub>2</sub> film, immobilized on SnO<sub>2</sub>-F (FTO) glass, was successfully prepared by a dip-coating technique from titania sol-gel, followed by heat treatment at 550°C. The TiO<sub>2</sub> was characterized by diffuse reflectance UV-Vis spectroscopy and XRD, meanwhile thin film was characterized by photoelectrochemical system (PES) and *scanning electron microscopy* (SEM). The UV-Vis spectrum shows band gap of 3,24 eV while x-ray diffraction pattern shows predominantly occurrence of anatase form with 10,52 nm crystal size. SEM Photos of 20 coating cycles thin film shows that it is consist of homogeneous particle 52,63 nm and creating TiO<sub>2</sub> layer of 1216,83 nm. The thin film then was employed as a working electrode in PES with Pt as counter electrode and Ag/AgCl as reference electrode. In this work, some variables such as number of UV LED light, applied potential, the numbers of TiO<sub>2</sub> coating cycles and the influence of pH, are investigated to optimize the process. The results indicate that the optimum photocurrent is achieved at 8X3mW UV LED intensity, 25 numbers of coating cycles (equal to 0,937 mg/cm<sup>2</sup> loading TiO<sub>2</sub>), 300 mV applied potential and 4-10 pH scale respectively. At the optimum condition, the steady state photocurrent response of some organic compounds (glucose, methanol, KHP, oxalic acid, benzoic acid) is measured. The photocurrent value is proportional to the concentration of the compound in the bulk solution, hence can be related to the COD value of the bulk solution. A synthetic sample was measured for determination of COD value by proposed method and conventional one (dichromate method) and the results was still quite different (deviation up to 33,38%). The proposed method still work well at quite narrow working range of COD (0 –200 mg/L O<sub>2</sub>).

Key Words : COD, TiO<sub>2</sub>, Characterization, Photocurrent,  
Photoelectrocatalysis

xiii+89 pages ; 26 pictures ; 5 tables

Bibliography : 39 (1980-2009)

## DAFTAR ISI

HALAMAN JUDUL .....	i
PERNYATAAN ORISINILITAS.....	ii
LEMBAR PENGESAHAN .....	iii
KATA PENGANTAR.....	iv
LEMBAR PERSETUJUAN PUBLIKASI KARYA ILMIAH .....	vi
ABSTRAK .....	vii
DAFTAR ISI .....	ix
DAFTAR GAMBAR .....	xi
DAFTAR TABEL .....	xii
DAFTAR LAMPIRAN .....	xiii
<b>1. PENDAHULUAN</b>	
1.1 Latar Belakang.....	1
1.2 Perumusan Masalah.....	5
1.3 Tujuan Penelitian.....	6
1.4 Ruang Lingkup Penelitian.....	6
1.5 Hipotesis.....	6
<b>2. TINJAUAN PUSTAKA</b>	
2.1. Semikonduktor & Semikonduktor TiO <sub>2</sub> .....	7
2.2. Mekanisme Fotokatalitik pada Permukaan TiO <sub>2</sub> .....	11
2.3. Mekanisme Degradasi Fotokatalitik Senyawa Organik .....	13
2.4. Preparasi & Karakterisasi Fotokatalis TiO <sub>2</sub> .....	15
2.4.1. Sintesis Koloid TiO <sub>2</sub> .....	15
2.4.2. Imobilisasi TiO <sub>2</sub> .....	16
2.4.3. Karakterisasi TiO <sub>2</sub> .....	18
2.5. Fotoelektrokatalisis .....	18
2.6. Sifat-Sifat Fisik yang Mempengaruhi Aktivitas Fotoelektrokatalisis ...	19
2.6.1. Pengaruh Intensitas Cahaya .....	19
2.6.2. Pengaruh pH .....	19
2.6.3. Pengaruh Temperatur.....	20
2.6.4. Pengaruh Bias Potensial .....	20
2.7. <i>Chemical Oxygen Demand</i> (COD) .....	21
2.7.1. Prinsip penentuan COD pada Air Limbah.....	21
2.7.2. Penentuan COD dengan Metode Dikromat .....	21
2.7.3. Penentuan COD dengan Metode Fotoelektrokatalisis .....	22
<b>3. METODE PENELITIAN</b>	
3.1. Diagram Alir Penelitian .....	26
3.2. Bahan.....	27
3.3. Peralatan .....	27
3.4. Prosedur kerja .....	27
3.4.1. Sintesis TiO <sub>2</sub> Metode Sol-Gel.....	27

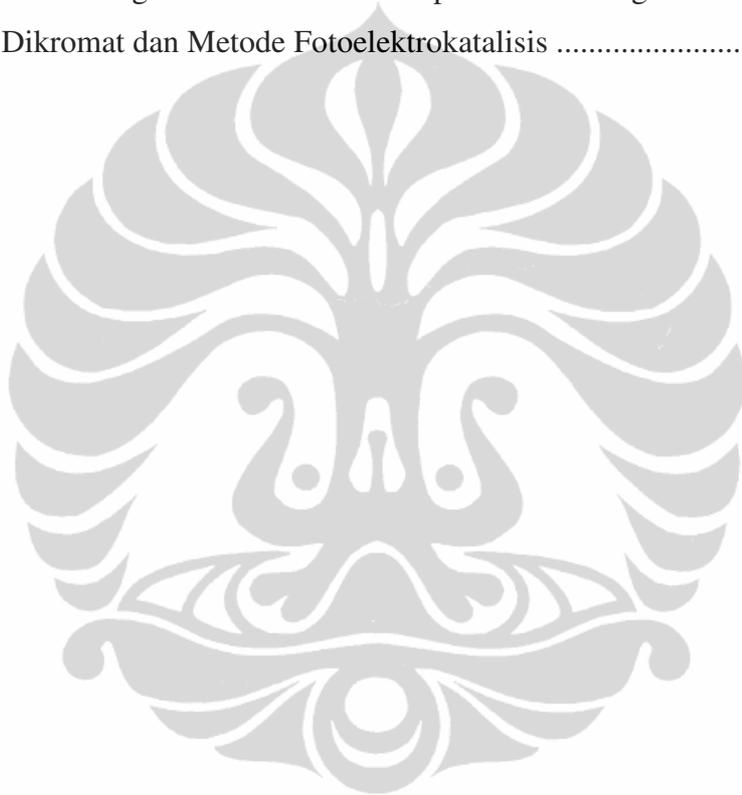
3.4.2. Sintesis SnO <sub>2</sub> -F.....	28
3.4.3. Preparasi <i>Inner Wall Conductive Glass Tube</i> (IWCGT).....	28
3.4.4. Prosedur Imobilisasi TiO <sub>2</sub> ke dalam IWCGT .....	28
3.4.5. Pembuatan Probe COD.....	28
3.4.6. Pembuatan Reaktor Lampu UV LED .....	30
3.4.7. Karakterisasi .....	30
3.4.7.1. UV-Vis DRS .....	31
3.4.7.2. <i>X-Ray Diffraction</i> .....	31
3.4.7.3. <i>Scanning Electron Microscopy</i> (SEM) .....	32
3.4.7.4. Sistem Elektrokimia .....	32
3.4.8. Persiapan Larutan Uji .....	33
3.4.9. Persiapan Sampel Sintetis .....	34
3.4.10. Penentuan Kondisi Optimum Sistem .....	35
3.4.11. Pengukuran COD dengan Metode Fotoelektrokatalisis .....	35
3.4.12. Penentuan COD dengan Metode Standard Dikromat .....	36
<b>4. PEMBAHASAN</b>	
4.1. Preparasi Pelapisan SnO <sub>2</sub> -F.....	38
4.2. Imobilisasi TiO <sub>2</sub> pada Substrat Gelas .....	39
4.3. Karakterisasi Hasil Sintesis dan Preparasi.....	41
4.3.1. Karakterisasi dengan UV-Vis DRS .....	41
4.3.2. Karakterisasi dengan XRD .....	42
4.3.3. Karakterisasi dengan SEM .....	44
4.3.4. Karakterisasi dengan Sel Elektrokimia .....	46
4.4. Optimasi Kondisi Percobaan .....	49
4.4.1. Optimasi Jumlah Pelapisan/Loading .....	49
4.4.2. Pengaruh Intensitas Cahaya .....	50
4.4.3. Penentuan Bias Potensial .....	52
4.4.4. Pengaruh pH .....	53
4.5. Respon Sensor COD Terhadap Senyawa Uji.....	55
4.5.1. Glukosa .....	56
4.5.2. Metanol .....	57
4.5.3. Kalium Hidrogen Phtalat (KHP) .....	58
4.5.4. Asam Benzoat .....	59
4.5.5. Asam Oksalat .....	60
4.6. Pengukuran COD dengan Metode Fotoelektrokatalisis .....	61
4.7. Pengukuran COD dengan Metode Dikromat .....	65
<b>5. KESIMPULAN DAN SARAN</b>	
5.1 Kesimpulan .....	67
5.2 Saran .....	68
<b>DAFTAR PUSTAKA</b> .....	69
<b>LAMPIRAN</b> .....	73

## DAFTAR GAMBAR

Gambar 2.1	Level Energi Pita Tepi Berbagai Fotokatalis .....	8
Gambar 2.2	Diagram Energi Bentuk <i>Rutile</i> Berkontak dengan <i>Anatase</i> ....	10
Gambar 2.3	Tahapan Mekanisme Fotokatalitik .....	11
Gambar 2.4	Diagram Proses Fotoelektrokatalisis .....	19
Gambar 2.5	<i>Photocurrent</i> pada Sistem Fotoelektrokatalisis dengan Tipe Degradasi “ <i>Non Exhaustive</i> ” .....	23
Gambar 3.1	Diagram Alir Penelitian .....	27
Gambar 3.2	Skema Elektroda Kerja $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2\text{-F}$ .....	30
Gambar 3.3	Reaktor Lampu UV LED .....	31
Gambar 4.1	Pola Refleksi Sinar UV oleh Lapisan Tipis $\text{TiO}_2$ .....	41
Gambar 4.2	Difraktogram Hasil Analisis XRD pada $\text{TiO}_2$ Sintesis .....	42
Gambar 4.3	(a) Permukaan Film Perbesaran 40.000X (b) Permukaan Film Perbesaran 80.000X (c) Penampang Lintang 20.000X Film $\text{TiO}_2$ 10x lapis .....	44
Gambar 4.4	(a) Permukaan Film Perbesaran 40.000X (b) Permukaan Film Perbesaran 80.000X (c) Penampang Lintang 20.000X Film $\text{TiO}_2$ 10x lapis .....	45
Gambar 4.5	Skema Proses Fotoelektrokatalisis di Permukaan Elektroda ...	47
Gambar 4.6	Respon LSV terhadap (a) Lapisan $\text{SnO}_2\text{-F}$ tanpa $\text{TiO}_2$ dan (b) Lapisan $\text{SnO}_2\text{-F}$ dengan $\text{TiO}_2$ .....	48
Gambar 4.7	Respon Arus Cahaya pada Berbagai Elektroda Kerja Tabung Gelas Hasil Pelapisan Menggunakan Elektrolit ( $\text{NaNO}_3$ 0,1 M) .....	49
Gambar 4.8	Gambaran Respon Arus Cahaya Pada Saat Ada dan Tidaknya Sumber Cahaya UV .....	50
Gambar 4.9	Voltamogram Hasil <i>Linier Swept Voltametry</i> dengan <i>Scan Rates</i> 10 mV/s antara Potensial Bias -500 mV s.d. 500 mV .....	51
Gambar 4.10.	Hubungan antara Niai Arus Cahaya Bersih pada Berbagai Jumlah Lampu UV LED .....	52
Gambar 4.11	Arus Cahaya Bersih Pada Berbagai Bias Potensial .....	53
Gambar 4.12	Gambaran Pengaruh Derajat Keasaman Sampel Terhadap Nilai Arus Cahaya Bersih .....	54
Gambar 4.13	Respon Arus Cahaya pada Glukosa .....	56
Gambar 4.14.	Respon Arus Cahaya pada senyawa uji Metanol .....	57
Gambar 4.15.	Respon Arus Cahaya pada senyawa uji KHP .....	58
Gambar 4.16.	Respon Arus Cahaya pada senyawa uji Asam Benzoat.....	59
Gambar 4.17.	Respon Arus Cahaya pada senyawa uji Asam Oksalat.....	61
Gambar 4.18.	Linieritas Probe COD .....	62
Gambar 4.19.	Hubungan $i_{\text{net}}$ terhadap Konsentrasi Senyawa Organik.....	63
Gambar 4.20.	Hubungan $i_{\text{net}}$ Terhadap Nilai COD .....	64
Gambar 4.21.	Respon Arus Cahaya pada Sampel Sintetis .....	65

## DAFTAR TABEL

Tabel 2.1	Metoda Pelapisan TiO <sub>2</sub> dan Bahan Penyangga .....	17
Tabel 4.1	Nilai Hambatan Tabung Gelas Setelah Pelapisan SnO <sub>2</sub> -F .....	39
Tabel 4.2	Nilai <i>Loading</i> TiO <sub>2</sub> pada Banyak Pelapisan .....	40
Tabel 4.3	Nilai d(A) Antara Kartu Interpretasi dan Data XRD.....	43
Tabel 4.4	Perbandingan Hasil Analisis Sampel Sintetis dengan Metode Dikromat dan Metode Fotoelektrokatalisis .....	66



## DAFTAR LAMPIRAN

Lampiran 1	Hasil Perhitungan Ukuran Kristal dari Data XRD .....	73
Lampiran 2	Hasil Analisis Serbuk TiO <sub>2</sub> Menggunakan XRD .....	74
Lampiran 3	Hasil Analisis Data XRD Serbuk TiO <sub>2</sub> Menggunakan Software Pcpdfwin	75
Lampiran 4	Perhitungan Energi Celah Serbuk TiO <sub>2</sub> .....	76
Lampiran 5	Perhitungan Ukuran Partikel dan Tebal lapisan Film TiO <sub>2</sub> Berdasar Gambar SEM .....	79
Lampiran 6	Skema Sistem Sensor COD .....	81
Lampiran 7	Diagram Alir Pelapisan TiO <sub>2</sub> pada Tabung Gelas dengan Metode <i>Dip Coating</i> .....	82
Lampiran 8	Perhitungan Jumlah Photon .....	83
Lampiran 9	Data Lampu UV LED .....	84
Lampiran 10	Hasil Pengukuran Metode Standard Dikromat dan Metode Fotoelektrokatalisis .....	85
Lampiran 11	Perhitungan Hambatan per Luas Elektroda .....	86
Lampiran 12	Foto Reaktor COD Metode Dikromat Disederhanakan .....	87
Lampiran 13	Foto Probe COD dan Elektroda Kerja Tabung Gelas .....	88
Lampiran 14	Foto Reaktor UV LED .....	89

# BAB 1

## PENDAHULUAN

### 1.1. Latar Belakang

Sebagian besar dari air alami, air domestik, dan air industri mengandung zat organik. Sekalipun pada konsentrasi yang rendah, zat organik dapat menyebabkan penurunan kadar oksigen dalam air. Karena itu penentuan kandungan zat organik dalam air maupun air limbah merupakan salah satu parameter penting untuk menentukan kualitas air. Saat ini ada dua metode analisis standard yang telah digunakan untuk penentuan kebutuhan oksigen di air yaitu BOD (*Biochemical Oxygen Demand*) dan COD (*Chemical Oxygen Demand*). Kedua metode tersebut berhubungan dengan kebutuhan oksigen untuk mendegradasi zat organik yang ada pada sampel. Jika proses oksidasinya dilakukan secara biologi dengan bantuan mikroorganisme maka parameternya disebut BOD. Sedangkan jika oksidasi dilakukan secara kimia dengan menggunakan oksidator kuat seperti dikromat maka parameternya disebut COD.

Metode COD lebih akurat dan lebih cepat daripada metode BOD, karena itu metode COD lebih disukai untuk penentuan kebutuhan oksigen dalam air yang terpolusi tinggi dan merupakan metode standard yang digunakan oleh banyak negara untuk pengujian polutan organik. Berdasarkan oksidator yang digunakan, ada dua metode standard COD yaitu metode dikromat dan metode permanganat. Metode dikromat lebih akurat dan reproduksibel karena daya oksidasinya yang kuat. Meskipun telah digunakan secara luas dan telah dijadikan sebagai metode standard oleh APHA (*American Public Health Association*) dan EPA (*Environmental Protection Agency*) namun metode ini memiliki beberapa kekurangan yaitu kondisi eksperimen yang cukup membahayakan (memerlukan suhu dan tekanan tinggi), waktu analisis yang lama (2-4 jam), menggunakan bahan yang korosif ( $H_2SO_4$ ) serta pereaksi yang sangat toksik (Hg(II) dan Cr(VI)) dan mahal ( $Ag_2SO_4$ ) dan sulit untuk dibuat otomatis (Zhao, H., et.al., 2004, dan Zhang, S., Jiang, D., Zhao, H., 2006).

Karena keterbatasan metode analisis COD konvensional tersebut, berbagai usaha telah dikembangkan untuk mengatasi kekurangan yang ada. Usaha tersebut terbagi menjadi dua yaitu, pertama usaha yang masih berbasis pada metode oksidasi konvensional tetapi lebih disederhanakan dan dapat diotomatisasi. Usaha kedua adalah kegiatan yang berbasis pada oksidasi elektrokatalitik dari zat organik, yaitu melakukan pengukuran COD secara elektrokimia. Usaha yang kedua ini lebih menarik perhatian karena sifatnya yang sederhana, cepat, langsung dan mudah diotomatisasikan. *LAR GmbH* sebuah perusahaan instrumen di Jerman telah mengembangkan dan membuat instrumen COD secara elektrokimia yang menggunakan anoda  $PbO_2$ , yang telah berhasil diterapkan pada sistem monitoring online otomatis. Tetapi ternyata hasilnya berbeda dengan metode standard konvensional dan bahkan memunculkan istilah baru yaitu *Electrochemical Oxygen Demand*. Meskipun metode ini telah diterima sebagai metode monitoring, namun untuk dijadikan metode standard masih dipertanyakan (Kim, Y.C., et.al.,2000).

Usaha lain dilakukan oleh Rossaler-Fromme, R. dan Scholz, F. (1996), yaitu menggunakan elektroda  $AgO$  dan  $CuO$  yang dicampur dengan karbon pasta tetapi sayangnya senyawa organik yang dapat dioksidasi dengan elektroda ini sangat terbatas. Kemudian, Lee et.al. (1999) telah mempublikasikan serangkaian hasil riset menggunakan campuran materi oksida sebagai anoda elektrokatalitik yaitu menggunakan elektroda tembaga oksida dilapisi tembaga sebagai anoda. Pada penelitian tersebut, elektrokimia diujikan terhadap zat organik yang sangat mudah dioksidasi, seperti karbohidrat dan asam amino tetapi hasilnya masih belum memadai jika dibandingkan metode COD standard. Ada beberapa masalah yang dihadapi bila pendekatan elektrokimia konvensional digunakan yaitu;

1. Meskipun daya oksidasi dari elektroda dapat diatur, tetapi pengaturan overpotensial yang tinggi dari oksidasi elektrokimia senyawa organik pada elektroda menyebabkan laju oksidasi air lebih cepat daripada laju oksidasi senyawa organik, sehingga signal oksidasi senyawa organik tertutup oleh signal oksidasi air. Ini sangat mempengaruhi sensitivitas, resolusi, reproduibilitas, dan akurasi hasilnya.
2. Hampir tidak mungkin untuk menggunakan elektroda *inert* yang normal untuk mendapatkan nilai COD.

3. Daya oksidasi elektroda dibatasi oleh daya oksidasi elektrokatalis. Sampai saat ini belum ada elektrokatalis yang mempunyai daya oksidasi yang mampu mengoksidasi polutan organik yang mempunyai spektrum luas.

Sampai saat ini seluruh metode COD yang berbasis pada oksidasi elektrokimia termasuk instrumen yang sudah komersial, hanya mampu mengoksidasi fraksi senyawa organik yang sangat sedikit. (Zhao, H., et.al, 2006, Jiang, D, 2004).

Lee et.al. (2000) melaporkan metode COD baru, yang berbasis pada oksidasi fotokatalitik. Cara ini menggunakan partikel  $\text{TiO}_2$  sebagai fotokatalis menggantikan oksidator konvensional  $\text{Cr(VI)}$ . Konsentrasi oksigen yang berubah selama proses degradasi fotokatalitik diukur sebagai signal analitik menggunakan sepasang elektroda oksigen. Penurunan jumlah oksigen kemudian dihubungkan dengan metode COD standard. Cara degradasi fotokatalitik ini lebih menjanjikan daripada elektrokatalitik karena daya oksidasi yang kuat dimiliki partikel  $\text{TiO}_2$  yang diilluminasi. Tetapi hal ini masih menghadapi beberapa permasalahan yaitu degradasi fraksi senyawa organik dan sensitivitas yang rendah. Perubahan konsentrasi oksigen selama degradasi terlalu kecil karena kelarutan oksigen dalam air yang rendah. Metode ini juga membutuhkan pengontrolan temperatur eksperimen karena pengukuran konsentrasi oksigen dengan elektroda sangat bergantung pada temperatur.

Karena efisiensi degradasi yang rendah pada metode tersebut, membuat metode ini juga bergantung kepada matriks, karenanya memerlukan sistem kalibrasi yang rumit untuk mengoreksi. COD adalah parameter gabungan, sehingga sulit untuk membuat kurva kalibrasi yang dapat digunakan untuk seluruh matriks. Hal ini berakibat kepada akurasi dan reproduibilitas metode yang rendah (Zhao, H., et.al., 2004; Zhang, S., Jiang, D., Zhao, H., 2006, Jiang, D, 2004).

Pada tahun 2004, Zhao, H. et.al. juga mengembangkan metode analisis COD yang berbasis pada fotoelektrokatalisis yang disebut PeCOD (*Photoelectrochemical Chemical Oxygen Demand*) namun ternyata masih memiliki batas linier yang rendah yaitu 0–200 mg/L  $\text{O}_2$ , sehingga perlu dicobakan dengan sistem yang berbeda sehingga diharapkan mampu menganalisis COD pada kisaran yang lebih luas.

Pada tahap berikutnya, Supriyono (2007) dan Nurdin, M. (2008) secara terpisah telah mengembangkan probe sensor COD berbasis fotoelektrokatalisis menggunakan elektroda berlapis titanium oksida berukuran nano. Diperoleh hasil bahwa contoh air yang ditetapkan COD nya dengan metoda ini masih memberikan nilai yang relatif berbeda (bias 22%) dengan hasil penentuan menggunakan metoda standard (dikromat). Sejauh yang dicobakan dalam penelitian ini, metode yang dikembangkan memiliki kisaran linier antara 0–150 mg/L O<sub>2</sub>.

Selanjutnya Febrian, M.B.(2008), melanjutkan dengan menguji sistem tersebut pada beberapa surfaktan yang menunjukkan nilai muatan sebagai hasil integrasi arus cahaya dalam rentang waktu beberapa detik sebanding dengan kandungan zat organik surfaktan dalam air. Penggunaan ITO pada penelitian sebelumnya, sebagai substrat penghantar dirasa kurang efisien dikarenakan harganya yang cukup mahal, oleh karena itu Muris (2008) mengganti ITO dengan substrat penghantar SnO<sub>2</sub>-doping F yang dilapiskan pada dinding dalam tabung gelas (*Inner Wall Conductive Glass Tube*) kemudian melakukan pengujian terhadap beberapa golongan senyawa organik seperti karbohidrat dan protein dengan sistem yang sama.

Zhang, S. et.al. (2009) telah mengembangkan sistem pengukuran COD secara on-site. Sistem probe fotoelektrokimia berupa elektroda TiO<sub>2</sub> berukuran nano, dengan sumber sinar ultraviolet berupa UV-LED dan sistem elektrokimia berukuran mikro berupa *USB electrochemical station*. Secara keseluruhan sistem difungsikan dan dikontrol menggunakan laptop. Alat mampu mendeteksi sampai 0,2 ppm COD dan kisaran linier pada rentang 0–120 ppm COD. Sistem ini masih mempunyai kelemahan berupa penyinaran sinar UV harus melewati badan air sebelum sampai elektroda lapisan tipis TiO<sub>2</sub> sehingga matriks sampel masih mengganggu hasil pengukuran.

Gunlazuardi, J. dkk. (2009) telah mengembangkan konfigurasi alat foto elektro katalisis, dimana anoda kerja berupa lapisan tipis TiO<sub>2</sub> berukuran nano disanggakan pada dinding dalam tabung gelas dan penyinaran sumber cahaya dari luar tabung, sehingga pengukuran tidak terganggu oleh matrik contoh air. Pada penelitian tersebut masih menggunakan sumber sinar UV berdimensi cukup besar sehingga agak sulit untuk pengukuran secara on-site. Alat masih mampu

melakukan pengukuran secara linier sampai nilai COD 150 ppm, hasil ini lebih baik daripada yang dilakukan oleh Zhang, S., et al. (2009). Perhitungan nilai COD sudah menggunakan komputer secara manual tetapi belum dilakukan secara otomatis menggunakan suatu software (perangkat lunak).

Pada penelitian Saptiama, I. (2010), penentuan nilai COD dilakukan dengan metode fotoelektrokatalisis dalam keadaan optimalisasi yang dilakukan terhadap intensitas lampu UV, bias potensial, tingkat pelapisan TiO<sub>2</sub> dan pengaruh pH. Pada penelitian ini belum dilakukan karakterisasi terhadap TiO<sub>2</sub> hasil sintesis dan elektroda kerja lapis tipis TiO<sub>2</sub>. Selain itu, metode yang digunakan dalam pendekatan penentuan nilai COD berbeda dengan sebelumnya yakni dengan menggunakan tipe degradasi “*non exhaustive*”. Dengan menggunakan tipe degradasi “*non exhaustive*”, arus cahaya bersih ( $i_{net}$ ) pada keadaan tunak (*steady state*) yang berasal dari oksidasi senyawa organik dijadikan sebagai signal untuk menentukan nilai COD.

## 1.2. Perumusan Masalah

Pada penelitian sebelumnya telah berhasil dilakukan penentuan nilai COD menggunakan metode fotoelektrokatalisis dengan tipe degradasi “*exhaustive*” dan “*non exhaustive*” dengan beberapa senyawa organik seperti KHP, asam benzoat, metanol, karbohidrat, dan protein tetapi masih memiliki *range* linieritas yang rendah. Perlu diteliti apakah beberapa sifat fisik elektroda kerja (ukuran partikel, struktur kristal, morfologi permukaan, *loading* TiO<sub>2</sub>) dan kondisi sistem (intensitas cahaya, pH, bias potensial) mempengaruhi aktifitas fotoelektrokatalisis sehingga dapat meningkatkan linieritas daerah kerja sensor COD. Bagaimana karakteristik keluaran arus cahaya sensor COD terhadap beberapa senyawa organik dalam sistem yang menggunakan tipe degradasi “*non exhaustive*”.

## 1.3. Tujuan Penelitian

Penelitian ini bertujuan untuk menyusun sistem peralatan yang mampu mengukur COD secara cepat dan akurat menggunakan sensor COD yang berbasis fotoelektrokatalisis TiO<sub>2</sub>. Kegiatan pengembangan sistem sensor COD meliputi sintesis nanopartikel TiO<sub>2</sub> dengan metode *sol-gel*, sintesis SnO<sub>2</sub>-F, imobilisasi TiO<sub>2</sub> pada substrat FTO (*Fluor Tin Oxide/SnO<sub>2</sub>-F*), karakterisasi serbuk dan film

TiO<sub>2</sub>, pembuatan reaktor UV, perakitan probe COD. Langkah terakhir adalah uji kemampuan alat untuk mendeteksi COD dalam larutan uji dan limbah sintetis serta membandingkan hasil pengukuran COD dengan metode fotoelektrokatalisis dan metoda dikromat.

#### 1.4 Ruang Lingkup Penelitian

Penelitian ini akan mempelajari karakteristik keluaran arus cahaya sensor COD terhadap beberapa senyawa organik dan sampel sintetis dengan menggunakan sistem fotoelektrokatalisis tipe degradasi “*non exhaustive*” dan mempelajari pengaruh optimasi jumlah pelapisan TiO<sub>2</sub>, bias potensial, pH dan intensitas lampu UV LED terhadap aktivitas fotoelektrokatalis TiO<sub>2</sub>

#### 1.5 Hipotesa

Sifat-sifat fisik elektroda kerja lapis tipis TiO<sub>2</sub>/FTO dan kondisi sistem akan sangat mempengaruhi aktifitas fotoelektrokatalis TiO<sub>2</sub>. Pengukuran respon arus cahaya pada sistem fotoelektrokatalisis akan menghasilkan respon terbaik pada kondisi optimum sistem. Optimasi sistem akan mempengaruhi linieritas pengukuran COD. Arus cahaya dapat dimanfaatkan untuk penentuan COD menggunakan sistem fotoelektrokatalisis tipe degradasi “*non exhaustive*”.

## BAB 2

### TINJAUAN PUSTAKA

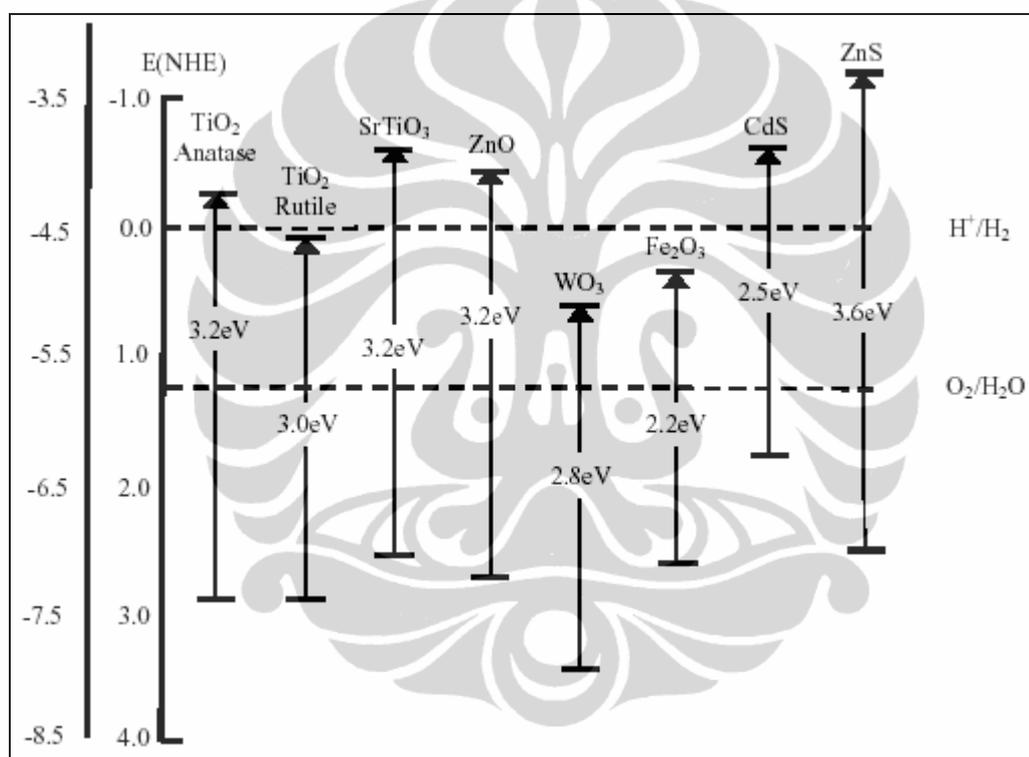
#### 2.1. Semikonduktor dan Semikonduktor TiO<sub>2</sub>

Pemanfaatan bahan semikonduktor sebagai fotokatalis untuk berbagai macam proses, seperti mineralisasi polutan organik dalam fasa air (Matthews, 1997; Terzian, R. & Serpon, N, 1998) atau dalam fasa gas (Linsebigler, 1995), desinfeksi bakteri (Herrmann, J.M., 1999; Harper, J.C 2001), dan reduksi polutan-polutan anorganik (Byrne, J.A , 1998; Dijkstra, M.F.J , 2001) telah mendapat perhatian luas dari para peneliti.

Berdasarkan sifat daya hantar listriknya, bahan dibedakan menjadi tiga kelompok yaitu konduktor, isolator dan semikonduktor. Salah satu perbedaan ketiganya terletak pada besarnya energi celah (*band gap energy*) antara pita valensi dengan pita konduksi. Bahan yang dikelompokkan sebagai semikonduktor adalah bahan yang memiliki energi celah berkisar antara 0,5 – 5,0 eV. Sedangkan bahan yang memiliki energi celah lebih besar dari 5,0 eV adalah merupakan isolator (Kamat, P.V., 1993; Huheey, J.E, Keiter, E.A, & Keiter, R.L., 1993).

Pada logam, tingkat energinya kontinyu, sehingga elektron yang dieksitasi oleh cahaya akan mengalami de-eksitasi dengan mudah. Karena umur pasangan elektron-*hole* sangat pendek sehingga fenomena ini tidak dapat dimanfaatkan. Keberadaan *band gap* pada semikonduktor mencegah deaktivasi pasangan elektron-*hole* sehingga *lifetime* pasangan elektron-*hole* cukup lama untuk berperan pada transfer elektron antarmuka (Serpone, N.& Pelizzeti, E., 1989). Semikonduktor dapat menyerap cahaya dengan energi yang lebih besar dari energi *band gap*-nya ( $E_g$ ) sehingga terbentuk pasangan elektron-*hole*. Elektron dan *hole* dapat dikelola untuk menjalankan reaksi redoks. Secara termodinamika, tingkat energi pada tepi pita konduksi( $E_{cs}$ ) merupakan ukuran kekuatan reduksi dari elektron sedangkan energi pada tepi pita valensi( $E_{vs}$ ) merupakan ukuran kekuatan oksidasi *hole*. Makin negatif nilai potensial tepi pita valensi maka daya oksidasi *hole* semakin besar (Hoffmann, M.R., et.al., 1995).

Berdasarkan ukuran partikelnya semikonduktor terbagi menjadi dua, yaitu semikonduktor partikulat (ukuran partikelnya nanometer-submikrometer) dan sistem semikonduktor bulk yang berukuran makro (Morrison, S.R., 1990; Pleskov, Y.V., Gurevich, Y.Y., 1986). Ukuran partikel semakin kecil, akan menaikkan energi celah oleh karena terjadi pergeseran penyerapan panjang gelombang yang lebih rendah (*blue shift*), efek ini dikenal dengan nama *quantum size effect* (Parala, H., et.al.,2002). Penggunaan bahan semikonduktor berukuran nano akan meningkatkan efisiensi penerimaan cahaya sehingga efisiensi sistem juga meningkat (Hoffmann, M.R.et.al., 1995).



[sumber : Wade J.,2005]

**Gambar 2.1. Level Energi Pita Tepi untuk Fotokatalis.**

Hampir semua material oksida, sulfida, dan material yang terdapat pada Gambar 2.1 dapat digunakan dalam reaksi fotokatalitik. Namun beberapa semikonduktor tersebut kurang cocok digunakan sebagai katalis karena sifatnya yang kurang menguntungkan. Logam sulfida mudah mengalami korosi. ZnO tidak stabil secara kimia, karena mudah larut dalam air membentuk Zn(OH)<sub>2</sub>

pada permukaan partikel ZnO, sehingga pemakaian dengan waktu lama menyebabkan inaktivasi katalis ZnO.

TiO<sub>2</sub> merupakan katalis yang banyak dipilih untuk proses fotokatalitik karena (Serpone, N. & Pelizzetti, E., 1989; Mills, A., & Le Hunte, S., 1997)

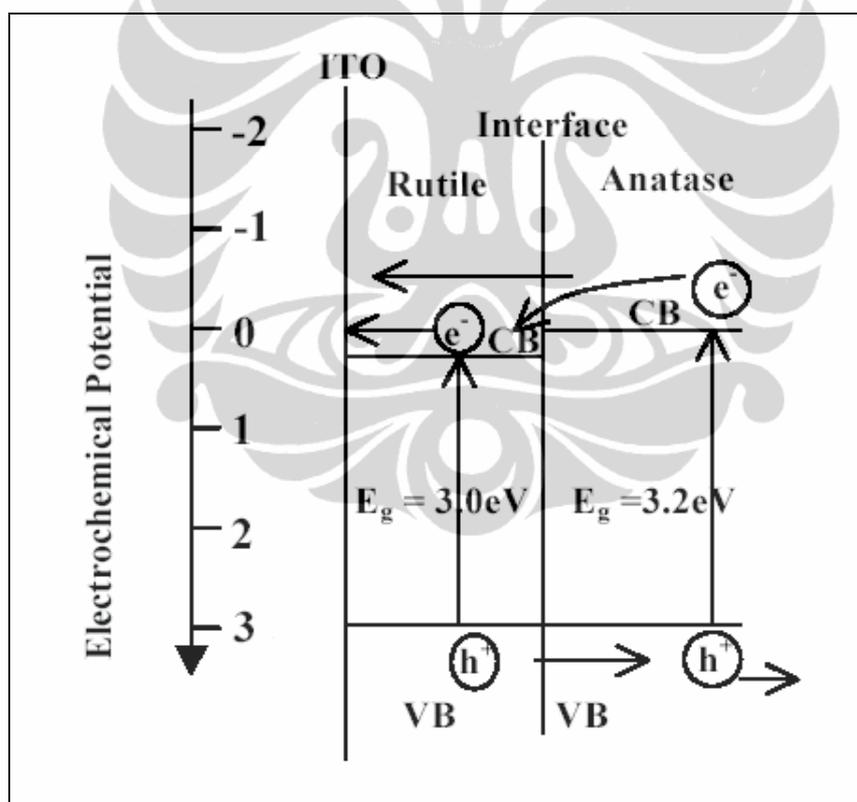
1. *Inert* secara biologi dan kimia
2. Stabil terhadap korosi akibat foton dan kimia
3. Mempunyai daya oksidasi yang tinggi ( $E=3,1V$  vs SHE)
4. Tidak beracun
5. Harganya relatif murah

TiO<sub>2</sub> mempunyai 3 macam struktur kristal, yaitu rutil, brookite, dan anatase. Brookite merupakan bentuk yang paling tidak stabil, sulit dipreparasi sehingga jarang digunakan pada fotokatalitik (Fujishima, A., Hashimoto, K., & Watanabe, T., 1999; Jiang, D., 2004). Titanium dioksida (TiO<sub>2</sub>) jenis anatase lebih fotoaktif dari pada jenis rutil. Hal tersebut karena luas permukaan anatase lebih besar dari pada rutil, sehingga sisi aktif per unit anatase lebih besar dari pada rutil dan adanya perbedaan struktur pita energi. TiO<sub>2</sub> jenis anatase mempunyai celah energi 3,2 elektron volt (eV) yang sebanding dengan cahaya UV,  $\lambda=388$  nm, sedangkan energi celah pita untuk TiO<sub>2</sub> jenis rutil adalah 3,0 elektron volt (eV) yang sebanding dengan cahaya UV,  $\lambda=413$  nm.

Energi celah pita untuk semikonduktor menunjukkan energi minimum yang diperlukan untuk menghasilkan elektron pada pita konduksi, sehingga menghasilkan konduktivitas listrik dan *hole* pada pita valensi yang mengalami kekosongan elektron. *Hole* ini dapat bereaksi dengan air atau gugus hidroksil untuk menghasilkan radikal hidroksil ( $\bullet OH$ ). *Hole* dan radikal hidroksil merupakan zat pengoksidasi yang sangat kuat, yang dapat digunakan untuk mengoksidasi sebagian besar material organik. Tingkat energi celah pita untuk anatase 0,2 eV lebih tinggi bila dibandingkan dengan rutil. Energi pita valensi untuk anatase dan rutil keduanya mirip, yang sangat rendah dalam diagram energi. Hal ini berarti bahwa kedua material tersebut mempunyai *hole* pita valensi yang bersifat oksidator kuat. Energi pita konduksi untuk rutil mendekati potensial yang diperlukan untuk mereduksi air menjadi gas hidrogen secara elektrolisis, tetapi untuk anatase diagram energinya lebih tinggi, sehingga

kemampuan mereduksinya lebih tinggi. Dengan potensial reduksi sebesar itu  $\text{TiO}_2$  anatase dapat mereduksi molekul oksigen ( $\text{O}_2$ ) menjadi superoksida ( $\text{O}_2^\bullet$ ) secara elektrolisis. Superoksida ini juga mempunyai sifat yang sama dengan radikal hidroksil dalam mendegradasi material organik (Mills, A., & Le Hunte, S., 1997; Terzian, R & Serpon, N., 1998)

Berdasarkan teori pita semikonduktor, campuran semikonduktor dengan *band gap* yang berbeda akan mendorong transfer elektron dan pemisahan pasangan elektron *hole* sehingga menekan rekombinasi elektron dengan *hole*. Begitu pasangan elektron *hole* terbentuk, elektron cenderung untuk berpindah ke sistem pita konduksi semikonduktor lainnya sehingga memperlama umur pasangan elektron *hole* dan menekan rekombinasi (Jiang, D., 2004).



[sumber : Jiang, D., 2004]

**Gambar 2.2. Diagram Energi Bentuk Rutile yang Kontak dengan Anatase**

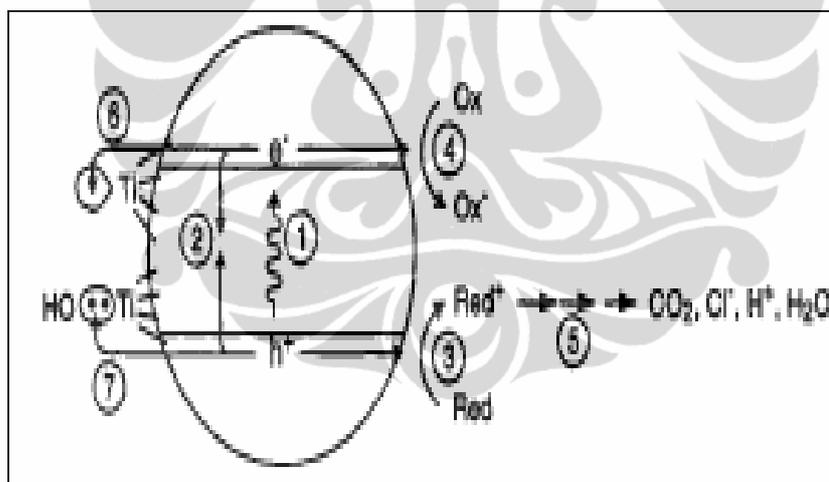
## 2. 2. Mekanisme Fotokatalitik Semikonduktor TiO<sub>2</sub>

Reaksi fotokatalitik adalah suatu reaksi yang dipengaruhi oleh cahaya dan katalis secara bersama-sama. Fotokatalitik dibagi menjadi dua yaitu fotokatalitik homogen dan fotokatalitik heterogen. Fotokatalitik homogen adalah proses katalitik dengan bantuan zat pengoksidasi seperti ozon dan hidrogen peroksida. Fotokatalitik heterogen dilakukan dengan bantuan semikonduktor yang diiradiasi dengan sinar UV.

Jika suatu semikonduktor menyerap energi sebesar atau lebih besar dari energi celahnya, maka elektron ( $e^-$ ) pada pita valensi ( $V_B$ ) akan tereksitasi ke pita konduksi ( $C_B$ ), dengan meninggalkan *hole* atau lubang positif ( $h^+$ ). Hal ini merupakan awal dari proses fotokatalitik.



Tahapan yang terjadi selama proses fotokatalitik dijelaskan seperti pada gambar 2.3 (Hoffmann, M.R., et.al.,1995 ; Dijkstra, M.F.J., et.al., 2002).



[sumber: Hoffmann, M.R., et.al., 1995]

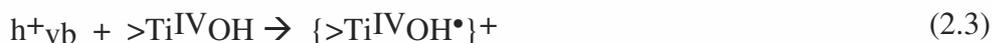
**Gambar 2.3. Tahapan Mekanisme Fotokatalitik**

Secara umum reaksi fotokatalitik terbagi atas empat tahapan (Hoffmann, M.R., et.al., 1995);

I. Reaksi pembentukan pembawa muatan ( $e^-_{cb}$ ,  $h^+_{vb}$ ) oleh foton



II. Reaksi penjebakan pembawa muatan (*charge carrier trapping*). *Hole* pada pita valensi terjebak dalam gugus titanol



Elektron pada pita konduksi terjebak pada permukaan metastabil

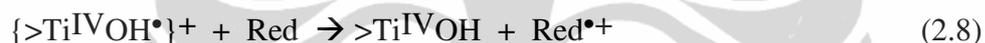


III. Rekombinasi pembawa muatan (*charge carrier recombination*) dengan membebaskan energi dalam bentuk panas



IV. Transfer muatan antarmuka

Reaksi oksidasi oleh *hole* pada pita valensi



Reaksi reduksi oleh elektron pada pita konduksi



Keterangan:

$>TiOH$  : permukaan  $TiO_2$  dalam keadaan terhidrat

$e^-_{CB}$  : elektron pada pita konduksi

$h^+_{VB}$  : lubang (*hole*) positif pada pita valensi

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

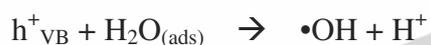
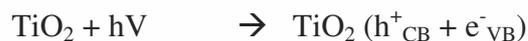
$\{>Ti^{IV}OH^\bullet\}^+$  : lubang (*hole*) positif pada pita valensi yang terjebak di permukaan

$\{>Ti^{III}OH\}$  : elektron pita konduksi yang terjebak di permukaan

red : donor elektron

oks : akseptor elektron

Lubang positif (*hole*) pada pita valensi mempunyai sifat pengoksidasi yang sangat kuat (+1,0 sampai +3,5 V relatif terhadap elektroda hidrogen Nernst), sedangkan elektron pada pita konduksi mempunyai sifat pereduksi yang juga sangat kuat (+0,5 sampai -1,5 V relatif terhadap elektroda hidrogen Nernst). Reaksi degradasi fotokatalitik senyawa organik dapat terjadi langsung oleh *hole* maupun secara tidak langsung oleh radikal hidroksil ( $\bullet\text{OH}$ ) yang terbentuk akibat interaksi *hole* dengan air, atau ion hidroksil.



Radikal hidroksil dapat juga terbentuk melalui reaksi reduksi oksigen oleh elektron pada pita konduksi



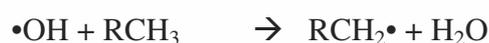
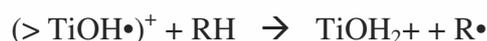
Radikal hidroksil sangat reaktif menyerang senyawa organik menghasilkan  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  dan ion-ion halida jika molekul organik mengandung atom-atom halogen (Hoffmann, M.R., et.al., 1995).

### 2. 3. Mekanisme Degradasi Fotokatalitik Senyawa Organik

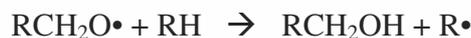
Senyawa organik terdegradasi baik secara langsung oleh lubang positif (*hole*) maupun tidak langsung oleh radikal hidroksil. Reaksi yang terjadi merupakan reaksi berantai, sehingga zat organik terdegradasi secara sempurna menjadi  $\text{CO}_2$  dan  $\text{H}_2\text{O}$ .

Mekanisme reaksi terjadi sebagai berikut (Hoffmann, M.R., et.al., 1995) :

Reaksi inisiasi,



Reaksi propagasi,



Pemutusan ikatan C-C (pembentukan  $\text{CO}_2$ )



Berdasarkan adsorptivitas senyawa organik dan proses adsorpsi yang terjadi pada permukaan  $\text{TiO}_2$  maka senyawa organik dikelompokkan menjadi dua (Jiang, D., 2004) yaitu:

- (1) Adsorbat lemah seperti glukosa, metanol, fenol.
- (2) Adsorbat kuat seperti KHP (kalium hidrogen phtalat), asam oksalat, asam salisilat, asam malonat, asam benzoat.

Alkohol dan karbohidrat mewakili senyawa organik penting yang terdapat pada air limbah, yang terikat lemah pada permukaan  $\text{TiO}_2$ , dan beberapa dari kelompok tersebut adalah penangkap radikal hidroksil yang bagus. Glukosa banyak dipilih sebagai senyawaan model untuk mempelajari oksidasi secara fotoelektrokatalisis sebagai senyawa yang teradsorb lemah pada elektroda porous  $\text{TiO}_2$ .

Dalam sel fotoelektrokimia, adsorbat lemah akan memberikan evolusi arus cahaya (*photocurrent*) naik secara linier seiring kenaikan potensial sebelum akhirnya mendatar pada nilai *photocurrent* jenuhnya. Pada potensial dimana *photocurrent* naik dengan naiknya potensial, seluruh reaksi fotokatalitik dikontrol oleh perpindahan elektron ke permukaan semikonduktor. Sedangkan pada potensial dimana *photocurrent* telah jenuh, maka seluruh reaksi fotokatalitik dikontrol oleh laju penangkapan *hole* pada antarmuka (Jiang, D., 2004).

Degradasi fotokatalitik adsorbat lemah terjadi melalui mekanisme transfer elektron *outer sphere* dikarenakan interaksinya yang lemah dengan permukaan  $\text{TiO}_2$ . Adsorbat kuat memiliki interaksi yang kuat dengan permukaan  $\text{TiO}_2$  membentuk kompleks permukaan sehingga degradasi fotokatalitik melalui mekanisme transfer elektron *inner sphere* (Jiang, D, 2004). Kelompok yang termasuk adsorbat kuat adalah asam karboksilat, asam dikarboksilat, seperti kalium hidrogen phtalat (KHP).

Pada kelompok adsorbat kuat ini, misalnya KHP, jika konsentrasi substrat naik maka *photocurrent* juga naik secara linier, yang menunjukkan bahwa KHP telah dioksidasi secara fotokatalitik oleh permukaan elektroda. Pada konsentrasi tinggi, *photocurrent* mencapai maksimum dan kemudian turun, menunjukkan laju penangkapan *hole* pada permukaan senyawa menurun, kemungkinan dikarenakan akumulasi molekul KHP atau intermedietnya. Dilaporkan bahwa seluruh senyawa organik dengan struktur cincin benzena menunjukkan efek inhibisi sedangkan dikarboksilat tanpa cincin benzena, meskipun konsentrasi substrat tinggi tidak menunjukkan efek inhibisi. KHP sebagai adsorbat kuat berinteraksi kuat dengan permukaan  $\text{TiO}_2$  melalui adsorpsi. Interaksi ini bergantung pada pH dikarenakan protonasi atau deprotonasi permukaan  $\text{TiO}_2$  dan ion phtalat. *Photocurrent* dengan adanya KHP hampir tidak berubah pada pH 2,0 – 10,0 (Jiang, D., 2004).

## 2. 4. Preparasi dan Karakterisasi Fotokatalis TiO<sub>2</sub>

### 2.4.1. Sintesis Koloid TiO<sub>2</sub>

Preparasi dan karakterisasi elektroda TiO<sub>2</sub> merupakan hal terpenting untuk mengetahui indikasi adanya keberhasilan aktivitas fotokatalitik TiO<sub>2</sub>. Aktivitas fotokatalitik TiO<sub>2</sub> tergantung pada struktur kristalin dari mikrostruktur TiO<sub>2</sub>, struktur kristal tersebut ditentukan pada saat preparasi dan teknik imobilisasinya. TiO<sub>2</sub> koloid dapat dibuat dengan beberapa metode (Jiang, D., 2004):

1. Kondensasi gas *inert*
2. Sintesis nyala dengan oksidasi TiCl<sub>4</sub>
3. Sintesis oksidasi hidrotermal dari logam Ti.
4. Pengendapan hidrolitik dari titanium alkoksida atau garam titanium (metode *sol-gel*). Metode *sol-gel* menghasilkan homogenitas yang bagus dan memungkinkan pembuatan struktur metastabil pada suhu rendah.

### 2.4.2. Imobilisasi TiO<sub>2</sub>

Untuk menyiapkan film TiO<sub>2</sub> dapat digunakan metode kering dan metode basah. Metode kering meliputi deposisi uap kimia dan *sputtering* sedangkan metode basah meliputi metode *sol-gel*, *film Langmuir Blodgett*, *self assembled monolayer*, dan deposisi fase cair. Metode *sol-gel* banyak digunakan karena peralatan yang diperlukan cukup sederhana, biayanya murah, mudah untuk merubah sifat fisik dari TiO<sub>2</sub> yang diimobilisasi.

Berbagai substrat digunakan untuk imobilisasi TiO<sub>2</sub> yang meliputi substrat non konduktif seperti gelas, silika dan substrat konduktif seperti gelas ITO (*indium tin oxide*), Ti dan logam mulia. Substrat non konduktif tidak dapat digunakan karena teknik elektrokimia membutuhkan substrat konduktif. Diantara substrat konduktif, Ti merupakan pilihan yang baik tetapi lapisan TiO<sub>2</sub> yang mempunyai hambatan tinggi tidak dapat dihindarkan sehingga terjadi komplikasi dengan sinyal fotoelektrokimia. Logam mulia mempunyai aktivitas elektrokatalitik yang bagus terhadap oksidasi air, reduksi air dan reduksi oksigen. Jika *film* porous TiO<sub>2</sub> diimobilisasikan pada logam mulia maka akan terjadi proses elektrokimia murni pada sisi yang tidak terlapisi, sehingga menimbulkan komplikasi. Gelas ITO merupakan substrat yang baik karena memiliki over

potensial yang tinggi terhadap oksidasi/reduksi air dan reduksi oksigen serta menghasilkan arus yang kecil sehingga dapat diabaikan dari proses elektrokimia murni.

Ada empat macam cara untuk immobilisasi  $\text{TiO}_2$  pada permukaan substrat yaitu (Fujishima, A., Hashimoto, K., & Watanabe, T.,1999):

- 1) *Dip coating*
- 2) *Spin coating*
- 3) *Screen printing*
- 4) *Spray/ spread coating*

**Tabel 2.1 Metoda Pelapisan  $\text{TiO}_2$  dan Bahan Penyangga**

No.	Metoda Immobilisasi	Bahan Penyangga
1.	Pencelupan	gelas berpori, tabung kaca, pelat kaca, fiber gelas, timah oksida, gelas, silika gel
2.	<i>Sol-gel</i>	quartz, fiber optic, gelas berpori, silica gel, pelat kaca, timah oksida, gelas
3.	Oksidasi dari logam induk secara elektrokimia	titanium
4.	<i>Thermal</i>	titanium, <i>alloy</i> titanium
5.	Anodisasi $\text{TiCl}_2$	timah oksida, gelas, Ti, Pt, dan Au
6.	Pelapisan elektroporetik	stainless steel
7.	Penyemprotan plasma	<i>alloy</i> titanium
8.	Semprotan serbuk aerosol	gelas berpori
9.	Pemusingan	gelas, quartz
10.	Pelapisan fase cair	pelat kaca

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

Metode *spread coating* biasanya sesuai untuk membuat lapisan *film* yang tebal sedangkan metode *dip coating* lebih sesuai untuk membuat lapisan yang tipis.

### 2.4.3. Karakterisasi TiO<sub>2</sub>

Data hasil karakterisasi dengan *X-ray diffraction* (XRD), selain digunakan untuk menentukan bentuk struktur kristal TiO<sub>2</sub>, dapat juga digunakan untuk menentukan ukuran kristal TiO<sub>2</sub> dengan menggunakan persamaan Scherrer (Behnajady M.A., et.al., 2007). Bentuk persamaan Scherrer yang diturunkan dari hukum Bragg adalah sebagai berikut;

$$t = 0,9 \lambda / (B \cos\theta_B) \quad \dots\dots\dots (2.10)$$

Dimana :

t : diameter kristal

$\lambda$  : panjang gelombang sinar X yang digunakan

B : lebar puncak pada setengah intensitas maksimum

$$B = \frac{1}{2} (2\theta_1 - 2\theta_2) = \theta_1 - \theta_2 \quad \dots\dots\dots (2.11)$$

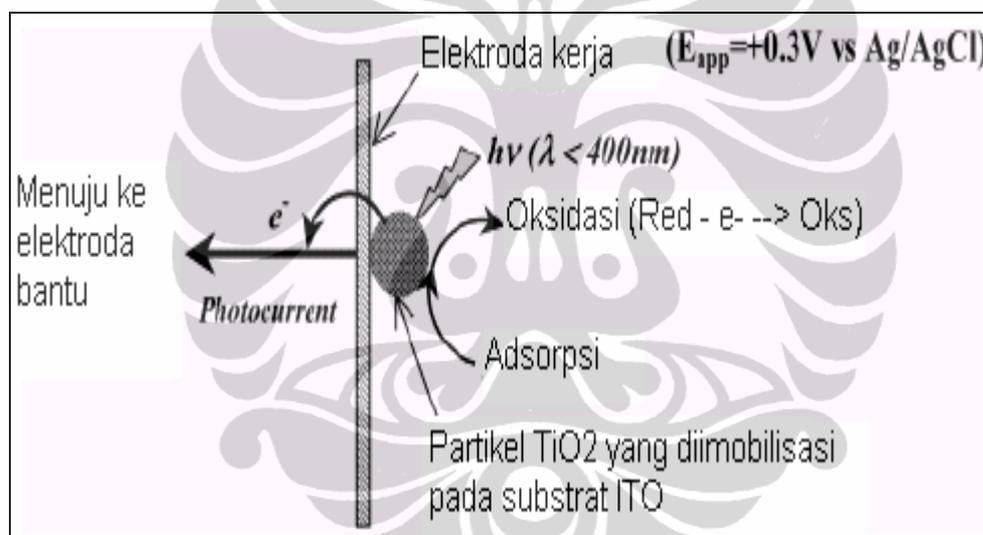
$\theta_B$  = sudut difraksi

$$\theta_B = \frac{1}{2} (\theta_1 - \theta_2) \quad \dots\dots\dots (2.12)$$

## 2. 5. Fotoelektrokatalisis

*Hole* atau *photohole* merupakan oksidator yang sangat kuat (+3,1 V) yang mampu menyerang elektron dari senyawa yang diserap pada semikonduktor. Secara termodinamika baik senyawa organik maupun air dapat dioksidasi oleh *photohole* yang terjebak pada permukaan. Nano partikel yang diimobilisasi pada substrat konduktif membentuk elektroda lapisan tipis TiO<sub>2</sub> nanoporous. Elektroda lapis tipis TiO<sub>2</sub> berukuran nano mempunyai luas permukaan yang cukup besar dan mampu mengoksidasi secara fotokatalitik senyawa organik bersamaan dengan oksidasi air.

Elektroda lapis tipis TiO<sub>2</sub> difungsikan sebagai elektroda kerja pada sel fotoelektrokimia dan fotoelektron yang dihasilkan dari oksidasi senyawa organik ditangkap elektroda kerja, dialirkan ke elektroda *counter*. Dengan memberikan bias potensial positif yang tepat terhadap elektroda kerja maka oksidasi fotokatalitik senyawa organik dan air akan terjadi pada elektroda kerja. Fotoelektron selanjutnya dipaksa melewati rangkaian eksternal menuju elektroda bantu, dimana reduksi air atau oksigen terjadi (Gambar 2.4). *Photocurrent* atau muatan yang dihasilkan merupakan ukuran langsung oksidasi senyawa organik yang dapat digunakan sebagai signal analitik (Anderson, M.A., Kim, D.H., 1996; Zhao, H., et.al., 2004; Zhang, S., Jiang, D., & Zhao, H., 2006).



[sumber : Zhao, H., et.al. 2004 ]

**Gambar 2. 4. Diagram Proses Fotoelektrokatalisis**

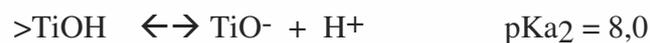
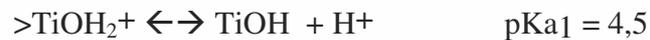
## 2. 6. Sifat-Sifat Fisik yang Mempengaruhi Aktivitas Fotoelektrokatalisis

### 2. 6. 1. Pengaruh Intensitas Cahaya

Intensitas cahaya menentukan laju pembentukan elektron (fotoelektron) dan *hole* (*photohole*). Pada daerah intensitas cahaya yang rendah, laju degradasi fotokatalitik biasanya naik linier dengan kenaikan intensitas, sebaliknya pada daerah intensitas cahaya yang tinggi biasanya tidak linier (Jiang, D., 2004).

### 2. 6. 2. Pengaruh pH

TiO<sub>2</sub> ketika kontak dengan media cair bersifat amfoter. Gugus hidroksil pada permukaan TiO<sub>2</sub> berperan pada kesetimbangan asam basa.



Pada umumnya kondisi spesiasi permukaan menentukan spesi organik yang dapat diserap pada pH tersebut. Perubahan pH mempengaruhi tidak hanya jumlah adsorpsi tetapi juga mode kompleksasi permukaan. Kinetika oksidasi fotokatalitik adsorbat kuat sangat dipengaruhi pH (Jiang, D., 2004).

### 2. 6. 3. Pengaruh Temperatur

Reaksi fotokatalitik umumnya tidak sensitif terhadap variasi perubahan temperatur yang kecil (Linsebigler, A.L, Guangquan, L. & Yates, J.T., 1995; Jiang, D., 2004).

### 2. 6. 4. Pengaruh Bias Potensial

Pada potensial rendah terjadi kenaikan yang linier pada anodik *photocurrent*, baik dengan atau tanpa senyawa organik. Pada potensial tinggi *photocurrent* mendatar. Tanpa adanya senyawa organik, anodik *photocurrent* adalah oksidasi fotokatalitik air dan ketika ada senyawa organik maka anodik *photocurrent* adalah merupakan penjumlahan arus oksidasi air dan senyawa organik

Untuk semikonduktor partikulat, adanya iluminasi menyebabkan terbentuknya pasangan elektron dan *hole* yang berpusat pada partikel. Jika jumlah elektron yang berada pada partikel terlalu banyak maka akan menekan laju rekombinasi antara elektron dengan *photohole* sehingga laju oksidasi fotokatalitik secara keseluruhan turun. Bias potensial yang diberikan berfungsi sebagai gaya luar untuk membuang elektron dengan mengalirkan elektron tersebut melalui sirkuit luar menuju elektroda bantu (Jiang, D., 2004).

## 2.7. Chemical Oxygen Demand (COD)

Kebutuhan Oksigen Kimiawi (KOK) atau lebih dikenal COD menyatakan berapa jumlah oksigen yang diperlukan untuk mengoksidasi secara kimia bahan organik dalam sampel cair. Untuk sampel dari sumber tertentu, nilai COD dapat dihubungkan secara empiris dengan nilai *Biochemical Oxygen Demand* (BOD). Secara konvensional penentuan COD dengan metode *reflux* dikromat lebih disukai dari pada metode lain. Metode *reflux* dikromat menggunakan oksidator kalium dikromat yang memiliki kemampuan oksidasi yang kuat dan dapat digunakan pada berbagai macam sampel.

Dengan metoda dikromat, oksidasi sebagian besar senyawa organik adalah antara 95-100% dari nilai teoritisnya. Piridin dan senyawa sejenisnya tahan terhadap oksidasi dan senyawa organik yang mudah menguap hanya dapat dioksidasi bila senyawa tersebut kontak dengan oksidator. Amonia, yang ada dalam limbah maupun yang dibebaskan dari senyawa organik yang mengandung nitrogen tidak dapat dioksidasi sebelum ion kloridanya bebas (APHA, 1992).

### 2.7.1. Prinsip penentuan COD pada air limbah

Sebagian besar zat organik dapat dioksidasi oleh campuran asam dikromat dan asam sulfat yang mendidih. Sampel direfluks dalam larutan asam kuat dengan kelebihan kalium dikromat ( $K_2Cr_2O_7$ ) yang diketahui. Selanjutnya sisa kalium dikromat yang tidak direduksi dititrasi dengan ferro ammonium sulfat (FAS) untuk menentukan jumlah kalium dikromat yang dikonsumsi, dan zat organik yang dioksidasi dihitung sebagai ekuivalen oksigen (APHA, 1992).

### 2.7.2. Penentuan COD dengan Metode Dikromat

Metode penentuan COD adalah lebih akurat dan lebih cepat dari pada metode penentuan BOD. Metode penentuan COD ini lebih diutamakan untuk pengujian kebutuhan oksigen dalam badan air yang terpolusi berat. Metode ini banyak dipilih sebagai metode standard untuk evaluasi polutan organik di banyak negara. Ada dua metode standard analisis COD yang sering digunakan, metode tergantung dari oksidator yang digunakan yaitu dikromat dan permanganat.

Metode dikromat lebih akurat dan reproduibel karena menggunakan oksidator dengan kemampuan oksidasi yang kuat (APHA, 1992). Hal inilah yang menjadi dasar pemilihan metode dikromat sebagai alat analisis COD. Meskipun metode ini sudah secara luas dan umum digunakan dan diterima sebagai metode standard oleh APHA (*American Public Health Association*) dan EPA (*Environmental Protection Agency*) tetapi metode dikromat masih mempunyai beberapa kelemahan. Kelemahan itu adalah mempersyaratkan kondisi eksperimen yang sangat ekstrim (temperatur dan tekanan tinggi), waktu analisis yang cukup lama (2-4 jam), menggunakan pereaksi yang beracun seperti Hg (II) dan Cr(VI), menggunakan pereaksi mahal ( $\text{AgSO}_4$ ) dan sistem sulit diotomatisasi (Zhang S., Lihong Li & Huijun Zhao, 2009).

### 2.7.3. Penentuan COD dengan Metode Fotoelektrokatalis

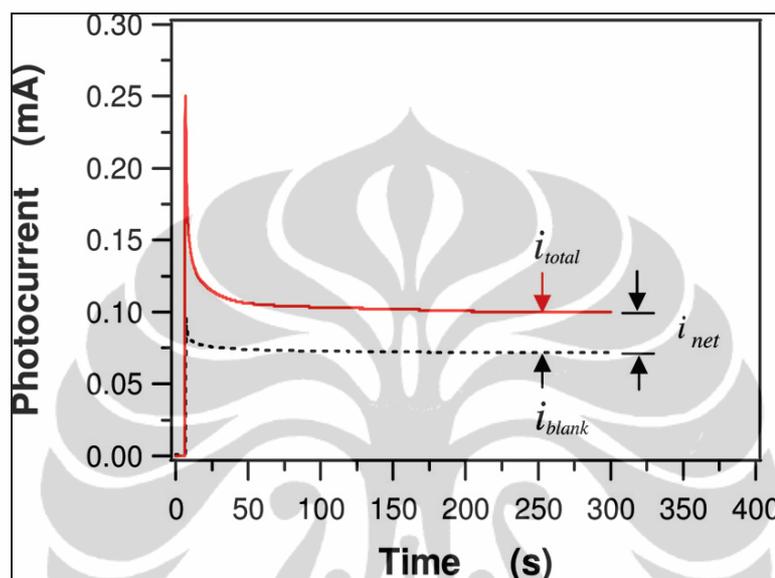
Pengukuran COD dengan menggunakan metode fotoelektrokatalis didasari pada reaksi fotokatalisis yang terjadi pada permukaan  $\text{TiO}_2$ . Fotokatalis  $\text{TiO}_2$  berfungsi pengganti zat oksidator kimia pada metode dikromat. Degradasi dilakukan pada reaktor dengan menggunakan sistem elektrokimia sehingga diharapkan dapat memperkecil waktu degradasi dan memaksimalkan efisiensi degradasi.

Pada metode fotoelektrokatalis, *output* yang dihasilkan adalah arus cahaya (*photocurrent*) yang merupakan hasil dari proses fotokatalisis yang terjadi pada permukaan  $\text{TiO}_2$  yang diamati dengan menggunakan voltametri maupun amperometri. Arus cahaya merupakan suatu implikasi dari banyaknya elektron yang mengalir setiap detiknya yang berhubungan langsung dengan konsentrasi zat yang didegradasi dalam larutan.

Pada larutan blanko (elektrolit) akan dihasilkan arus cahaya ( $i_{\text{blanko}}$ ) yang kecil, merupakan hasil dari oksidasi air. Dalam larutan yang mengandung senyawa organik maka arus cahaya ( $i_{\text{tot}}$ ) yang dihasilkan merupakan hasil oksidasi total dari senyawa organik dan air dimana arus cahaya akan turun seiring dengan berkurangnya konsentrasi senyawa organik dalam larutan. Pada saat terjadi kesetimbangan antara transfer massa dari larutan bulk ke permukaan

elektroda dengan reaksi oksidasi pada permukaan elektroda akan dihasilkan arus cahaya pada keadaan *steady state*. Pada keadaan *steady state* tersebut, dilakukan pencatatan  $i_{tot}$  maupun  $i_{blanko}$ . Arus cahaya bersih ( $i_{net}$ ) pada proses degradasi senyawa organik merupakan hasil pengurangan arus cahaya total ( $i_{tot}$ ) dengan arus cahaya dari larutan blanko ( $i_{blanko}$ )

$$i_{net} = i_{tot} - i_{blanko} \quad \dots \quad (2.13)$$



[sumber : S. Zhang, L. Li, & Zhao, 2009]

**Gambar 2.5 Photocurrent pada Sistem Fotoelektrokatalis dengan Tipe Degradasi “Non Exhaustive”**

Prinsip analisis yang dilakukan berdasarkan model oksidasi fotokatalitik “*non exhaustive*” dikembangkan menurut postulat berikut (Zhang S., et al., 2009):

1. Sebagian konsentrasi larutan bulk tetap konstan sebelum dan sesudah deteksi
2. Seluruh senyawa organik pada permukaan elektroda dioksidasi secara stoikiometri
3. Keseluruhan laju oksidasi fotokatalitik dikontrol oleh transfer massa senyawa organik ke permukaan elektroda dan dapat mencapai keadaan *steady-state* dalam jangka waktu tertentu (proses *mass transfer* pada keadaan *steady state* terbatas).

4. Bias potensial yang digunakan cukup untuk menarik semua *photoelectron* yang dihasilkan pada proses oksidasi fotokatalitik organik ke sirkuit eksternal (dengan efisiensi penarikan *photoelectron* 100 %).

Laju transfer massa pada kondisi *steady state* ( $dN/dt$ ) yang terjadi pada permukaan elektroda dapat dinyatakan secara semiempiris ( Zhang, S., et al., 2009) sebagai berikut :

$$dN/dt = D/\delta [ C_b - C_s(x=0) ]$$

Dimana :

$C_b$  : konsentrasi molar analit di larutan bulk

$C_s$  : konsentrasi molar analit di permukaan elektroda.

$D$  : koefisien difusi senyawa organik

$\delta$  : difusi efektif ketebalan lapisan

Berdasarkan postulat 1 dan 3 bahwa konsentrasi analit pada larutan bulk konstan sehingga diasumsikan konsentrasi molar analit pada larutan bulk jauh lebih besar dibandingkan dengan konsentrasi analit pada permukaan elektroda sehingga persamaan menjadi :

$$\text{kecepatan} = \frac{D}{\delta} \cdot C_b$$

Berdasarkan postulat 2 dan 4, jumlah elektron yang ditransfer ( $n$ ) selama proses fotoelektrokatalisis adalah konstan, sehingga konsentrasi analit di bulk larutan dan arus cahaya bersih ( $i_{\text{net}}$ ) dapat mewakili untuk menyatakan persamaan kecepatan reaksi sebagai berikut :

$$i_{\text{net}} = \frac{nFAD}{\delta} \cdot C_b \dots\dots\dots (2.16)$$

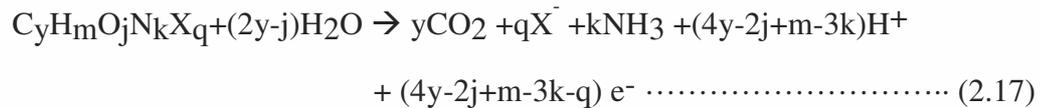
Dimana :

$A$  : luas geometri elektroda

$F$  : tetapan Faraday (96500 C/mol  $e^-$ )

$n$  : jumlah elektron yang ditransfer untuk mineralisasi sempurna senyawa organik

Jika senyawa organik mengalami mineralisasi sempurna, maka oksidasi senyawa organik tersebut memenuhi persamaan berikut :



Jumlah elektron yang ditransfer pada mineralisasi sempurna;

$$n = 4y-2j+m-3k-q \dots\dots\dots (2.18)$$

Persamaan (2.16) merupakan hubungan kuantitatif dari konsentrasi analit dengan arus cahaya bersih ( $i_{net}$ ). Konsentrasi analit dapat dikonversi menjadi nilai COD menggunakan korelasi  $[COD] = 8000.n.C_b$  sehingga persamaan (2.16)

dapat dinyatakan sebagai :

$$i_{net} = \frac{FAD}{\delta} \times \frac{1}{8000} [COD] \dots\dots\dots (2.19)$$

dengan kata lain nilai COD sebanding dengan arus cahaya bersih ( $i_{net}$ ), maka persamaan (2.19) dapat disederhanakan karena nilai F dan A tetap :

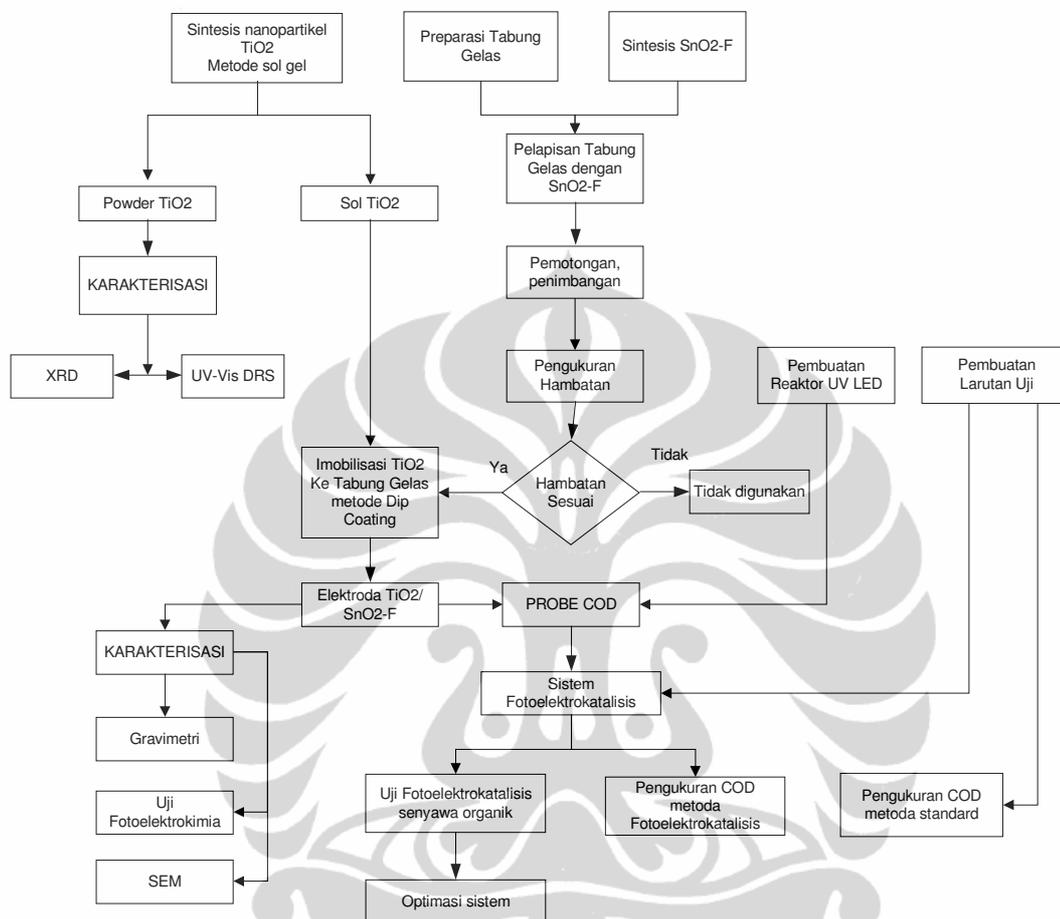
$$i_{net} = \frac{D}{\delta} \cdot [COD] \dots\dots\dots (2.20)$$

Persamaan (2.20) dapat disederhanakan lagi dengan memvalidasi bahwa senyawa organik tunggal ataupun campuran dalam sistem mempunyai nilai  $D/\delta$  yang relatif tetap maka persamaan (2.20) dapat dinyatakan sebagai berikut :

$$[COD] \approx i_{net} \dots\dots\dots (2.21)$$

## BAB 3 METODE PENELITIAN

### 3.5. Diagram Alir Penelitian



**Gambar 3.1** Diagram Alir Penelitian

Secara garis besar, penelitian ini dikelompokkan dalam lima alur kegiatan yaitu : sintesis nanopartikel  $\text{TiO}_2$ , sintesis FTO, preparasi tabung gelas, pembuatan reaktor UV LED, dan pembuatan larutan uji. Pada tahap selanjutnya alur tersebut saling bertemu, elektroda kerja tabung gelas adalah hasil akhir dari kegiatan-kegiatan sintesis  $\text{TiO}_2$ , sintesis FTO dan preparasi tabung gelas. Reaktor UV LED dan elektroda kerja tabung gelas digabung dan disusun menjadi suatu probe COD. Ujung penelitian adalah mempergunakan probe COD sebagai sistem sensor untuk mengetahui respon arus cahaya pada berbagai senyawa organik.

### 3.6. Bahan

Bahan yang digunakan dalam penelitian ini adalah: titanium tetra isopropoksida (TTiP), timah klorida ( $\text{SnCl}_2$ ), asam klorida pekat, asam flourida, asam nitrat, natrium nitrat, kalium dikromat ( $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ), kalium klorida, agar-agar, lem kaca silane, FAS (ferro ammonium sulfat) 0.1M, aquades, metanol, asam benzoat, asam oksalat, glukosa, kalium hidrogen phtalat (KHP), indikator ferroin, perak sulfat ( $\text{AgSO}_4$ ).

### 3.7. Peralatan

Peralatan yang digunakan selama penelitian antara lain lampu UV LED (VioLED Inc., Taiwan), alat *dip coating*, tabung gelas dengan diameter dalam 1 cm dan panjang tabung 5 cm, digital multimeter (Protek 506), *conductivity* meter (HANNA Instruments EC 215), pH meter (Metrohm 744), neraca analitik, tanur (Nobetherm), *Scanning Electron Microscopy* (SEM type JEOL JSM 6360LA), difraktometer sinar-X (Philips PW 1710), UV-Vis *diffuse reflectance* spektrofotometer (Shimadzu UV 2450), potensiostat (Edaq EA161) yang dihubungkan dengan komputer, reaktor LED UV, reaktor COD, alat gelas.

### 3.8. Prosedur Kerja

#### 3.4.1. Sintesis $\text{TiO}_2$ dengan Metode *Sol-Gel*

Sol  $\text{TiO}_2$  dibuat dengan cara mencampurkan bahan dasar titanium tetraisopropoksida (TTiP) sebanyak 15 mL, asam nitrat pekat ( $\text{HNO}_3$ ) sebanyak 1 mL dan 150 mL aquades. TTiP sangat mudah terhidrolisis jika ditambahkan air dan membentuk  $\text{Ti}(\text{OH})_4$ . Pada pencampuran ketiga bahan tersebut, yang dicampurkan terlebih dahulu yaitu aquades dengan  $\text{HNO}_3$  pekat, baru kemudian TTiP dimasukkan kedalamnya secara bertahap. Campuran ini direfluks pada suhu  $90^\circ\text{C}$  selama 3 X 24 jam agar pembentukan sol  $\text{TiO}_2$  menjadi lebih optimal.

### 3.4.2. Síntesis SnO<sub>2</sub>-F

Sejumlah 16,92 gram SnCl<sub>2</sub> ditambahkan ke dalam larutan HCl pekat 5 mL. Agar larutan menjadi pekat dilakukan pemanasan dan ditambahkan HF sebanyak 0,4 mL. Selanjutnya ditambahkan metanol hingga volumenya menjadi 20 mL sambil dilakukan pengadukan.

### 3.4.3. Preparasi *Inner Wall Conductive Glass Tube* (IWCGT)

Tabung gelas dicuci dengan detergen dan kemudian dikeringkan di dalam oven pada suhu 200 °C. Larutan SnO<sub>2</sub>-F diteteskan ke dasar tabung gelas sebanyak 10 tetes dengan pipet tetes. Selanjutnya dimasukkan ke dalam furnace pada suhu 400 °C selama 30 menit. Setelah mengalami proses pendinginan, tabung gelas dipotong setinggi 3 cm diukur dari mulut tabung dan siap digunakan sebagai gelas penghantar untuk dilapisi katalis TiO<sub>2</sub>.

### 3.4.4. Prosedur Imobilisasi TiO<sub>2</sub> ke dalam IWCGT

Tabung gelas berpenghantar yang telah dipreparasi sebelumnya ditimbang (diperoleh berat sebelum pelapisan) kemudian dilakukan imobilisasi dengan metode *dip coating* ke dalam sistem sol TiO<sub>2</sub>. Pencelupan selama 20 menit dengan *rates* 40 mm/menit, dilanjutkan pengeringan diudara terbuka selama 10 menit, dan dilanjutkan dengan perlakuan panas pada 200 °C selama 30 menit. Proses ini diulangi beberapa kali sampai diperoleh jumlah pengulangan pelapisan yang diinginkan dengan *loading* TiO<sub>2</sub> tertentu (diukur dengan cara *gravimetri*). Selanjutnya dilakukan kalsinasi pada suhu 550 °C selama 30 menit, kemudian dilakukan penimbangan untuk memperoleh berat sesudah pelapisan.

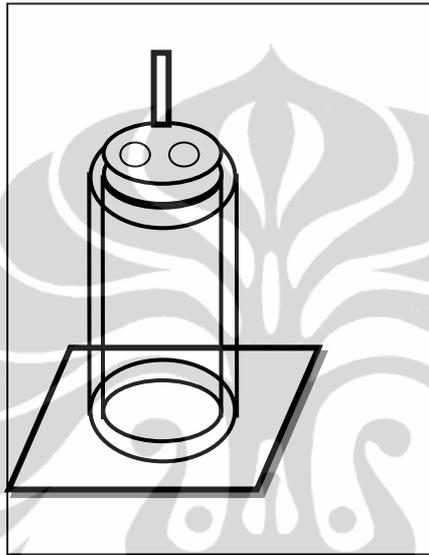
### 3.4.5. Pembuatan Probe COD

Probe COD dibuat dari tabung gelas yang sudah dipreparasi sebelumnya dan bagian dasar tabung ditutup dengan plat kaca. Tabung gelas ini berfungsi sebagai elektroda kerja, sedangkan untuk menghubungkan dengan sirkuit luar (potensiostat) dibuat tutup dari silikon yang bagian luar dilapisi plat tembaga.

Tutup silikon diberi lubang untuk pemasangan elektroda *counter* dan elektroda *reference*. Probe tersusun dari tiga elektroda sebagai berikut :

1. Elektroda kerja  $\text{TiO}_2$

Elektroda kerja terbuat dari tabung gelas berpenghantar yang telah dilapisi  $\text{TiO}_2$  pada permukaan dalamnya. Ujung atas elektroda yang tidak dilapisi  $\text{TiO}_2$  dilingkari dengan pelat tembaga untuk menghubungkan dengan sirkuit luar.



**Gambar 3.2 Skema Elektroda Kerja  $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2\text{-F}$**

2. Elektroda *counter* Pt

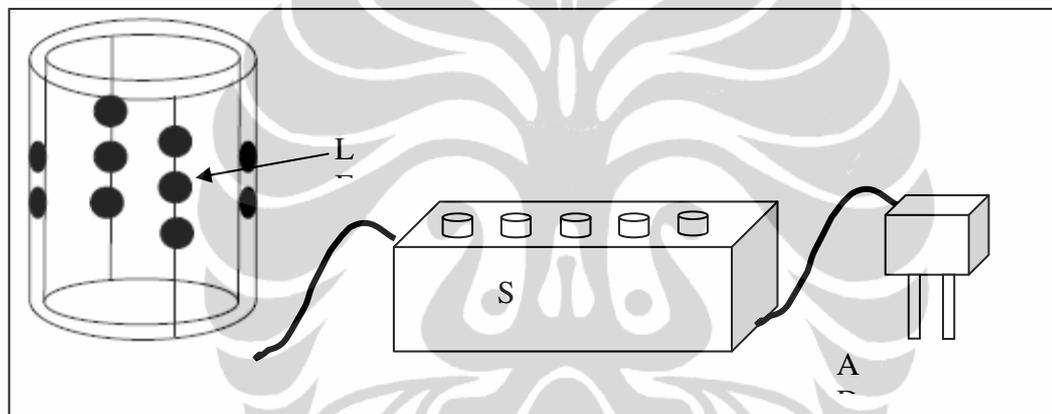
Elektroda *counter* terbuat dari platina yang berbentuk jarum dengan panjang 2 cm. Kawat platina dimasukkan ke dalam tabung gelas melalui lubang yang telah dibuat dan posisinya tidak menyentuh elektroda kerja.

3. Elektroda *reference*  $\text{Ag}/\text{AgCl}$

Jembatan garam untuk elektroda *reference* dibuat dengan mencampur 1 gram bubuk agar-agar dengan 7 gram  $\text{KCl}$  dan diencerkan dengan aquades sampai volume 20 mL kemudian dipanaskan hingga mendidih. Membran ini lalu dimasukkan ke dalam pipa kaca berdiameter 3 mm setinggi 0,5 cm. Setelah kering dan melekat, pipa diisi elektrolit  $\text{KCl}$  3,5 M dan dipasang pada tabung gelas elektroda kerja. Elektroda  $\text{Ag}/\text{AgCl}$  sudah tersedia pada potensiostat.

### 3.4.6. Pembuatan Reaktor Lampu UV LED

Reaktor berupa tabung silinder dari pralon PVC dengan diameter 5 cm dan panjang 3 cm. Lampu berupa 10 buah LED UV dipasang pada permukaan dalam dinding tabung yang dikelompokkan menjadi empat lajur, masing-masing lajur berisi 2 atau 3 lampu. Reaktor dilengkapi dengan saklar untuk memilih berapa jumlah lampu UV LED yang akan dinyalakan dengan variasi 2,4,6,8 dan 10 lampu yang nyala. Reaktor lampu UV LED memakai sumber tegangan 4,5 volt.



**Gambar 3.3 Reaktor Lampu UV LED**

### 3.4.7. Karakterisasi

Karakterisasi dilakukan untuk mengetahui apakah produk yang dihasilkan sudah sesuai dengan tujuan yang telah ditetapkan atau belum. Produk yang dimaksud meliputi  $\text{TiO}_2$  hasil sintesis dan film  $\text{TiO}_2$  yang berhasil dipreparasi. Karakterisasi menggunakan *UV-Vis Diffuse Reflectance Spectroscopy* (UV-Vis DRS) dan *X-Ray Diffraction* (XRD) untuk  $\text{TiO}_2$  hasil sintesis, sedangkan *film*  $\text{TiO}_2$  dikarakterisasi menggunakan *Scanning Electron Microscopy* (SEM) dan sistem elektrokimia.

#### 3.4.7.1. *UV-Vis Diffuse Reflectance Spectroscopy (UV-Vis DRS)*

TiO<sub>2</sub> hasil sintesis berbentuk koloid, setelah mengalami proses pengeringan akan diperoleh serbuk dan dilakukan karakterisasi menggunakan *UV-Vis diffuse reflectance spectroscopy* (Shimadzu UV 2450) untuk mengetahui nilai energi celah. Sebagai *reference material* pemantul adalah padatan senyawa KBr. Serbuk TiO<sub>2</sub> diperoleh dengan cara pemanasan sol TiO<sub>2</sub> pada suhu 200 °C selama 2 jam, kristal yang terbentuk kemudian digerus dan ditumbuk halus. Selanjutnya serbuk tersebut dikalsinasi pada suhu 550 °C selama 30 menit, hasilnya berupa kristal putih. Setelah digerus dari wadah dan ditumbuk halus maka serbuk menjalani karakterisasi di UV-Vis DRS. Serbuk TiO<sub>2</sub> di cetak dalam *holder* berbentuk lingkaran, sebaiknya lapisan berupa tipis dan tidak pecah. Berdasar data yang diperoleh akan dihitung energi celahnya menggunakan korelasi Kubelka Munk.

#### 3.4.7.2. *X-Ray Diffraction (XRD)*

Serbuk TiO<sub>2</sub> yang diperoleh dikarakterisasi dengan *X-Ray Diffraction* (Philips PW 1710) dengan radiasi Cu K $\alpha$  dengan  $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$  untuk konfirmasi bentuk dan ukuran kristal. Serbuk TiO<sub>2</sub> diperoleh dengan cara pemanasan sol nya pada suhu 200 °C selama 2 jam, kristal yang terbentuk kemudian digerus dan ditumbuk halus. Serbuk tersebut siap menjalani karakterisasi di alat XRD. Sebagian dari serbuk tersebut kemudian di kalsinasi pada suhu 550 °C selama 30 menit, hasilnya berupa kristal putih. Setelah digerus dari wadah dan ditumbuk halus maka serbuk menjalani karakterisasi di alat XRD. *Scanning* menggunakan interval kenaikan  $2\theta$  sebesar 0,02 derajat dengan tujuan hasil lebih teliti. Berdasarkan data  $2\theta$  pada puncak (intensitas) tertinggi dapat dihitung ukuran kristalnya menggunakan persamaan Scherrer.

### 3.4.7.3. Scanning Electron Microscopy (SEM)

Lapisan tipis (*film*) TiO<sub>2</sub> dikenai karakterisasi menggunakan *Scanning Electron Microscopy* (SEM) untuk mengetahui bentuk morfologi permukaan dan tebal lapisan film yang terbentuk. Karakterisasi dilakukan di Pusat Survey Geologi, Kementerian ESDM, Jl. Djujungan, Bandung. Alat SEM yang digunakan JEOL JA 1432LA tipe analitik, sampel berupa lapisan tipis TiO<sub>2</sub> dalam kaca dipotong sesuai ukuran tertentu agar muat dalam *holder*. Sampel kemudian ditempelkan pada *holder* dengan *double sticky tape* dan dibersihkan dari debu atau kotoran lain dengan *blower* udara tangan. Selanjutnya sampel diberi lapisan tipis gold paladium dengan cara *sputtering* menggunakan alat ion sputter JFC 1100 selama 30 menit. Setelah proses pendinginan, maka sampel siap ditempatkan pada *specimen chamber* SEM. Pengamatan atau penelitian *image* dilakukan pada layar komputer. Jika gambar sudah didapatkan maka kemudian dilakukan pemotretan pada berbagai perbesaran.

### 3.4.7.4. Sistem Elektrokimia

Sedangkan perilaku fotoelektrokimia elektroda tabung gelas dipelajari dengan sistem sel elektrokimia. Sistem tersebut terdiri dari 10 lampu UV LED (Violed International Inc., Taiwan) sebagai sumber foton dan potensiostat (Edaq model EA161) digunakan untuk memperoleh data dinamika arus cahaya dan pemberi bias potensial.

Tabung gelas berlapis FTO dan telah diberi lapisan tipis (*film*) TiO<sub>2</sub> ditempatkan sebagai elektroda kerja pada sistem elektrokimia tiga elektroda. Untuk mengetahui dinamika arus cahaya sebagai fungsi waktu maka dipergunakan metode *Multi Pulse Amperometry* (MPA). Dengan memberikan beda potensial tertentu dan iluminasi pada fotokatalis TiO<sub>2</sub>, maka arus yang timbul menunjukkan bahwa fotokatalis telah aktif. Saat dikenai iluminasi, maka terjadi perpindahan elektron dari pita valensi ke pita konduksi dan elektron diteruskan ke sirkuit luar karena adanya beda potensial antara elektroda kerja dengan elektroda bantu. Untuk mengetahui profil arus cahaya yang dihasilkan pada berbagai potensial bias maka dipergunakan metode *Linier Sweep Voltametry* (LSV) antara potensial -500 sampai dengan 500 mV.

### 3.4.8. Persiapan Larutan Uji

Larutan uji  $\text{NaNO}_3$  1 M dibuat dengan menimbang 21,24 gram  $\text{NaNO}_3$  dalam labu ukur 250 mL. Kemudian dibuat larutan uji  $\text{NaNO}_3$  0,1 M dengan mengencerkan larutan induk  $\text{NaNO}_3$  1 M. Larutan ini digunakan untuk menyiapkan larutan glukosa, asam benzoat, metanol, asam oksalat, dan KHP.

Larutan glukosa 10 mM dibuat dengan mengencerkan 0,49 gram glukosa ke dalam labu 250 mL. larutan ini kemudian dipipet masing-masing 0,5, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10 mL ke dalam labu 50 mL sehingga didapatkan larutan Uji 0.1 mM, 0.2 mM, 0.4 mM, 0.6 mM, 0.8 mM, 1 mM, 1.2 mM, 1.4 mM, 1.6 mM, 1.8 mM, dan 2 mM.

Larutan asam benzoat 10 mM dibuat dengan mengencerkan 0,51 gram asam benzoat ke dalam labu 250 mL. larutan ini kemudian dipipet masing-masing 0,5, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10 mL ke dalam labu 50 mL sehingga didapatkan larutan Uji 0.1 mM, 0.2 mM, 0.4 mM, 0.6 mM, 0.8 mM, 1 mM, 1.2 mM, 1.4 mM, 1.6 mM, 1.8 mM, dan 2 mM.

Larutan metanol 10 mM dibuat dengan mengencerkan 1 mL metanol absolut ke dalam labu 250 mL. larutan ini kemudian dipipet masing-masing 0,5, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10 mL ke dalam labu 50 mL sehingga didapatkan larutan Uji 0.1 mM, 0.2 mM, 0.4 mM, 0.6 mM, 0.8 mM, 1 mM, 1.2 mM, 1.4 mM, 1.6 mM, 1.8 mM, dan 2 mM.

Larutan asam oksalat 10 mM dibuat dengan mengencerkan 1 mL metanol absolut ke dalam labu 250 mL. larutan ini kemudian dipipet masing-masing 0,5, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10 mL ke dalam labu 50 mL sehingga didapatkan larutan Uji 0.1 mM, 0.2 mM, 0.4 mM, 0.6 mM, 0.8 mM, 1 mM, 1.2 mM, 1.4 mM, 1.6 mM, 1.8 mM, dan 2 mM.

Larutan KHP 1 mM dibuat dengan mengencerkan 0,1021 gram KHP ke dalam labu ukur 500 mL. Dari larutan induk KHP ini dipipet masing-masing 1, 3, 5, 7, 10, 30, 50, 70 mL ke dalam labu ukur 100 mL agar diperoleh larutan kerja 10, 30, 50, 70, 100, 300, 500, 700  $\mu\text{M}$  KHP.

Untuk membuat larutan standard COD 1000 mg/ L  $\text{O}_2$ , ditimbang 0,425 gram KHP lalu diencerkan menjadi 500 mL dengan larutan elektrolit  $\text{NaNO}_3$

0,1M. Konsentrasi 1 mg/ L KHP sama dengan 1,176 mg/ L O<sub>2</sub> atau 1,176 mg/L COD. Dari larutan ini lalu dipipet masing-masing 1, 2, 3, 4, 5, 10, 15, 10, 25, 30, 40, 50 mL ke dalam labu ukur 100 mL agar diperoleh larutan kerja 10, 20, 30, 40, 50, 60, 80, 100, 120, 160, 200, 300, 400, 500 mg/ L O<sub>2</sub>.

#### 3.4.9. Persiapan Sampel Sintetis

Ditimbang 0,1982 gram D-glukosa monohidrat lalu diencerkan dalam labu ukur 100 mL untuk membuat larutan stok glukosa 10 mM. 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 0,5 mM glukosa dan 2 mM metanol yang setara dengan 96 mg/L O<sub>2</sub>. Kedua larutan tersebut kemudian dicampurkan menjadi 1 L untuk membuat sampel sintetis 96 mg/L O<sub>2</sub>. Larutan stok asam benzoat 10 mM dibuat dengan mengencerkan 0,51 gram asam benzoat ke dalam labu 250 mL, kemudian dipipet 1 mL dan diencerkan dengan NaNO<sub>3</sub> 0,1 M untuk mendapatkan asam benzoat dengan konsentrasi 0,4 mM yang setara dengan nilai COD 96 mg/L O<sub>2</sub>. Sampel sintetis pertama tersusun dari glukosa dan metanol sedangkan sampel sintetis kedua tersusun dari glukosa, metanol dan asam benzoat. Sampel sintetis tersebut kemudian ditentukan nilai COD-nya menggunakan sistem fotoelektrokatalisis dan metode standard (dikromat).

### 3.4.10. Penentuan Kondisi Optimum Sistem

Kondisi optimum sistem sensor fotoelektrokatalisis, dilakukan sebagai berikut :

1. Tingkat pengisian  $\text{TiO}_2$ , dilakukan dengan memvariasikan jumlah pelapisan sol  $\text{TiO}_2$  pada bagian dalam tabung gelas penghantar untuk memperoleh tingkat pengisian yang memberikan arus cahaya yang optimum. Pelapisan akan dilakukan sebanyak 8, 10, 15, 20, 25, dan 30 kali.
2. Intensitas lampu UV, dilakukan dengan memvariasikan jumlah lampu LED UV yang dihidupkan.
3. Bias potensial, dilakukan dengan memvariasikan bias potensial sebesar 0, 100, 200, 300, 400, 500 mV dengan menggunakan metode *Multi Pulse Amperometri* (MPA) dan dievaluasi terhadap nilai arus cahaya bersih yang dihasilkan.
4. Penentuan nilai pH, dilakukan mulai dari variasi pH 2 hingga pH 12 dengan menambahkan NaOH 0,1 M atau  $\text{HNO}_3$  0,1 M pada larutan elektrolit ( $\text{NaNO}_3$  0,1 M) dan glukosa 2 mM.

### 3.4.11. Pengukuran COD dengan Metode Fotoelektrokatalisis

Seluruh percobaan fotoelektrokimia dilakukan pada suhu ruang dengan menggunakan sistem elektrokimia tiga elektroda. *Iuminasi* menggunakan sumber cahaya LED UV sebanyak 2,4,6,8, atau 10 buah (@ 3mW). Elektroda film  $\text{TiO}_2$  digunakan sebagai elektroda kerja dan posisinya ditengah reaktor UV LED. Sehingga cahaya sebagai sumber foton dapat menembus dinding tabung gelas (elektroda kerja) dan mengaktifkan fotokatalis ( $\text{TiO}_2$ ) yang menempel pada permukaan dinding dalam tabung gelas tersebut. Elektroda Ag/AgCl jenuh digunakan sebagai elektroda referens dan platina sebagai elektroda bantu dengan menggunakan  $\text{NaNO}_3$  0,1M sebagai elektrolit.

Seluruh kinerja sistem fotoelektrokatalisis dikendalikan oleh komputer yang dilengkapi software pengolah data dan sebuah potensiostat. Potensiostat

berfungsi untuk memberikan bias potensial dan mengukur arus yang dihasilkan probe COD. Pengukuran respon arus cahaya dilakukan terhadap senyawa KHP, glukosa, asam benzoat, asam oksalat, dan metanol yang merupakan senyawa yang akan didegradasi secara fotoelektrokatalisis.

Untuk mengetahui hubungan antara arus cahaya yang dihasilkan dengan konsentrasi senyawa organik dalam larutan uji/sampel, sebanyak 1,5 mL sampel dimasukkan ke dalam tabung gelas (elektroda kerja  $\text{TiO}_2/\text{FTO}$ ). Probe ditempatkan pada tengah reaktor UV LED dan dihubungkan dengan potensiostat. Metode *Multi Pulse Amperometry* (MPA) digunakan untuk memperoleh respon arus cahaya pada rentang waktu 0-120 detik.

Sistem dievaluasi sifat kelinierannya antara nilai arus cahaya bersih dengan nilai COD menggunakan senyawa COD standard (KHP). Nilai COD dalam  $\text{mg/L O}_2$  diplotkan dengan nilai arus cahaya bersih sehingga didapatkan persamaan yang menghubungkan antara nilai arus cahaya bersih dengan COD. Persamaan ini yang seterusnya dipergunakan untuk menentukan nilai COD dari senyawa organik uji yang diukur.

#### **3.4.12. Penentuan COD dengan Metode Dikromat**

Metode dikromat refluks tertutup dan titimetri dipakai untuk menentukan COD sampel sintesis. Reaktor COD yang dipakai adalah penyederhanaan dari reaktor yang umum dipakai (Lampiran 12). Sebelum digunakan tabung dicuci terlebih dahulu menggunakan asam sulfat 20%. Tabung diisi dengan 2,5 mL sampel; 1,5 mL larutan digest (kalium dikromat) dan 3,5 mL larutan perak sulfat, selanjutnya ditutup dan dikocok dengan hati-hati. Sampel yang telah siap tersebut kemudian dimasukkan ke dalam reaktor COD dan dipanaskan selama 2 jam pada suhu  $150^\circ\text{C}$  untuk proses destruksi. Sampel yang telah didestruksi kemudian didinginkan di udara terbuka sampai temperatur  $35^\circ\text{C}$ . Setelah dingin, larutan tersebut dimasukkan ke dalam erlenmeyer kemudian ditambahkan 1-2 tetes indikator ferroin. Larutan tersebut didinginkan dalam lemari es selama 5-10 menit dan kemudian dititrasi dengan ferro amonium sulfat (FAS) 0,02 N hingga titik akhir yang ditandai dengan perubahan dari warna hijau biru menjadi coklat

merah. Perlakuan tersebut juga diterapkan pada elektrolit ( $\text{NaNO}_3$  0,1 M) untuk mendapatkan nilai volume FAS untuk titrasi blanko.

Nilai COD dihitung menggunakan persamaan sebagai berikut :

$$\text{COD (O}_2 \text{ mg/L)} = \frac{(\text{Vb} - \text{Vs}) \times \text{N} \times 8000}{\text{V}} \dots\dots\dots$$

(3.1)

Keterangan :

Vb : Volume FAS untuk titrasi blanko (mL)

Vs : Volume FAS untuk titrasi sampel (mL)

N : Normalitas FAS

V : volume sample (mL)

## BAB 4

### HASIL DAN PEMBAHASAN

#### 4.1. Preparasi Pelapisan SnO<sub>2</sub>-F

Dewasa ini substrat penghantar yang banyak dipakai adalah senyawa In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Sn atau *Indium Tin Oxide* (ITO), harganya yang relatif mahal mendorong pencarian alternatif pengganti yang lebih ekonomis, memiliki kualitas yang relatif sama serta memiliki hantaran yang baik dalam mentransfer elektron. Pada penelitian ini dicoba untuk mengganti ITO dengan timah putih (II) oksida terdoping fluor (SnO<sub>2</sub>-F) atau *Fluor Tin Oxide* (FTO) sebagai substrat penghantar. Pemilihan elektroda berupa tabung gelas bertujuan untuk mempermudah dalam desain konfigurasi fotosel, mempunyai luas permukaan aktif yang lebih besar, tidak dibatasi oleh pengotor atau partikel terlarut dalam larutan uji, selain itu juga sebagai wadah larutan uji. Berbagai jurnal telah banyak membahas mengenai bahan penghantar listrik timah putih (II) oksida terdoping fluor (SnO<sub>2</sub>-F) yang digunakan sebagai *photoconductive*, pelapisan melalui metode *spray pyrolysis* (Thangaraju, B., 2000).

Pada penelitian ini pelapisan SnO<sub>2</sub>-F dilakukan dengan cara menguapkan larutan SnO<sub>2</sub>-F di dalam tabung gelas yang akan digunakan sebagai elektroda. Penguapan dilakukan di dalam furnace pada suhu 450 °C selama 30 menit. Nilai hambatan tabung gelas setelah pelapisan diukur menggunakan multimeter, hasilnya disajikan dalam Tabel 4.1. Setiap tabung gelas memiliki hambatan yang berbeda-beda, nilai hambatan bervariasi antara 30 ohm hingga 800 ohm. Selain itu, hasil tersebut menunjukkan pula bahwa pada tabung berbeda, nilai hambatan tidak seragam pada setiap kali pelapisan. Hal serupa juga dialami pada penelitian-penelitian sebelumnya yang menghasilkan tabung gelas dengan nilai hambatan antara 20 ohm hingga 80 ohm (Muris, 2009; Indra S., 2010). Selain itu hambatan pada permukaan dalam tabung gelas tidak merata pada tiap sisinya. Ketidakteraturan nilai hambatan pada tabung gelas diakibatkan karena ketidakhomogenan lapisan SnO<sub>2</sub>-F yang terlapisi pada permukaan (Muris, 2009). Hal ini dikarenakan beberapa hal, diantaranya adalah difusi uap larutan SnO<sub>2</sub>-F yang tidak merata pada permukaan tabung, temperatur yang tidak merata pada

permukaan tabung dan ketersediaan udara yang cukup untuk membentuk lapisan oksida logam (Muris, 2009). Pada hasil penelitian yang lain, diketahui pula bahwa rasio berat F/Sn mempengaruhi nilai hambatan yang dihasilkan per satuan luas (Chopra, 1983).

**Tabel 4.1. Nilai Hambatan Tabung Gelas Setelah Pelapisan SnO<sub>2</sub>-F**

No Tabung gelas	Hambatan sebelum pelapisan (ohm)	Hambatan setelah pelapisan (ohm)	Luas permukaan dalam (cm <sup>2</sup> )	Ohm/cm <sup>2</sup>
1	Over Limit	52,8	9,42	5,61
2	Over Limit	25,13	9,42	2,67
3	Over Limit	40,2	9,106	4,41
4	Over Limit	33	9,42	3,50
5	Over Limit	159,46	9,42	16,93
6	Over Limit	107,93	9,42	11,46
7	Over Limit	110,6	9,42	11,74
8	Over Limit	812,66	10,048	80,88
9	Over Limit	354,66	9,734	36,44
10	Over Limit	235,33	9,42	24,98

Pengaruh lapisan SnO<sub>2</sub>-F terhadap proses fotokatalitik dapat diketahui dengan uji elektrokimia terhadap tabung gelas penghantar SnO<sub>2</sub>-F tanpa lapisan TiO<sub>2</sub> dan dengan lapisan TiO<sub>2</sub>.

#### 4.2. Imobilisasi TiO<sub>2</sub> pada Substrat Gelas

Pada penelitian ini, sol TiO<sub>2</sub> dibuat dengan metode *sol-gel* menggunakan titanium tetraisopropoksida (TTiP) sebagai prekursor. Proses imobilisasi TiO<sub>2</sub> pada substrat gelas dilakukan menggunakan metode *dip coating*. Metode *dip coating* telah banyak digunakan dalam pembentukan lapisan film tipis TiO<sub>2</sub> pada permukaan gelas karena film tipis yang dihasilkan memiliki sifat transparan yang baik. Setelah proses *dip coating* selesai, tabung gelas mengalami kalsinasi dalam

*furnace* dengan tujuan merekatkan lapisan TiO<sub>2</sub> dengan tabung gelas. Proses kalsinasi juga bertujuan untuk menghilangkan pelarut air yang kemungkinan masih tertinggal dan membentuk fase kristal anatase TiO<sub>2</sub>. Metode *gravimetri* digunakan untuk mengetahui seberapa banyak TiO<sub>2</sub> yang terlapis, dilakukan dengan cara penimbangan sebelum pelapisan pertama dan sesudah kalsinasi. Pertambahan berat tabung gelas dikarenakan adanya TiO<sub>2</sub> yang melekat pada dinding dalam tabung gelas. Nilai tingkat pengisian (*loading*) TiO<sub>2</sub> ditentukan dengan cara membagi berapa banyak TiO<sub>2</sub> terlapis dengan luas permukaan tabung gelas yang terlapis TiO<sub>2</sub>. Hasil pelapisan tabung gelas disajikan dalam Tabel 4.2, sebagai berikut :

**Tabel 4.2. Nilai *Loading* TiO<sub>2</sub> pada Banyak Pelapisan.**

Jumlah Pelapisan	Berat (g)		Berat TiO <sub>2</sub> (mg)	Luas Permukaan Terlapis (cm <sup>2</sup> )	Loading TiO <sub>2</sub> (mg/cm <sup>2</sup> )
	Sebelum pelapisan	Sesudah pelapisan			
0	2,5895	2,5895	0	6,280	0
0	2,4655	2,4655	0	6,280	0
4	3,2622	pecah	-	-	-
5	2,2510	2,2540	3,0	6,594	0,200
8	2,5929	2,5942	1,3	5,809	0,224
10	2,7605	2,7622	1,7	6,280	0,271
15	2,8960	2,9039	7,9	6,751	0,667
20	2,5617	2,5670	5,3	6,594	0,804
25	2,5134	2,5184	5,0	5,338	0,937
30	2,6735	2,6841	10,6	7,222	1,094

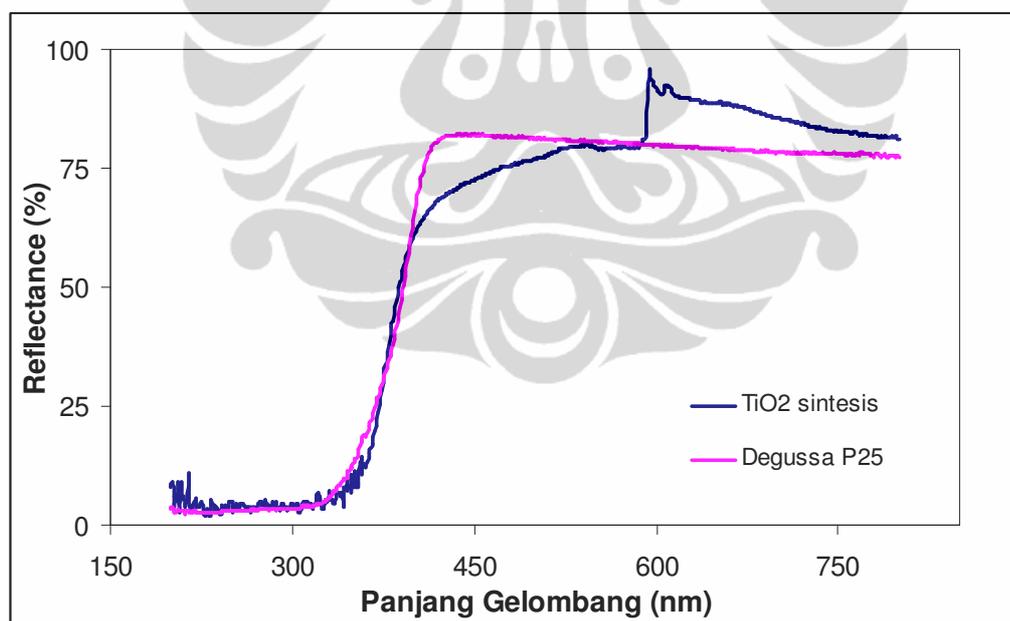
Data pada Tabel 4.2 menunjukkan bahwa tingkat pengisian TiO<sub>2</sub> bertambah besar seiring dengan bertambahnya jumlah pengulangan pelapisan TiO<sub>2</sub>. Pengaruh tingkat pengisian (*loading*) TiO<sub>2</sub> pada masing-masing elektroda tabung gelas terhadap proses fotoelektrokatalisis (besarnya nilai arus cahaya yang dihasilkan) diketahui dengan melakukan uji elektrokimia. Tabung gelas difungsikan sebagai elektroda kerja dalam sistem fotoelektrokatalisis.

### 4.3. Karakterisasi Hasil Sintesis dan Preparasi Elektroda

#### 4.3.1. Karakterisasi dengan UV- Vis DRS

Karakterisasi UV-Vis DRS dilakukan untuk memperoleh informasi karakter serapan sinar pada daerah *UV-Visible*. Sampel berupa serbuk TiO<sub>2</sub> yang sudah mengalami kalsinasi pada suhu 550 °C. Perlakuan untuk sampel tersebut sama dengan perlakuan terhadap lapisan tipis TiO<sub>2</sub> yang terimobilisasi pada dinding bagian dalam tabung gelas.

TiO<sub>2</sub> yang diperoleh melalui sintesis, akan ditentukan energi celahnya menggunakan korelasi Kubelka Munk dari data yang diperoleh pada alat UV-Vis DRS. Dari spektrum seperti disajikan pada Gambar 4.1 terlihat bahwa ada sedikit pergeseran daerah pemantulan panjang gelombang ke arah yang lebih besar (energi yang lebih rendah) dari TiO<sub>2</sub> hasil sintesis dibandingkan dengan Degussa P25. TiO<sub>2</sub> hasil sintesis memerlukan energi yang lebih rendah dibanding Degussa P25 untuk mengeksitasi elektron dari pita valensi ke pita konduksi.



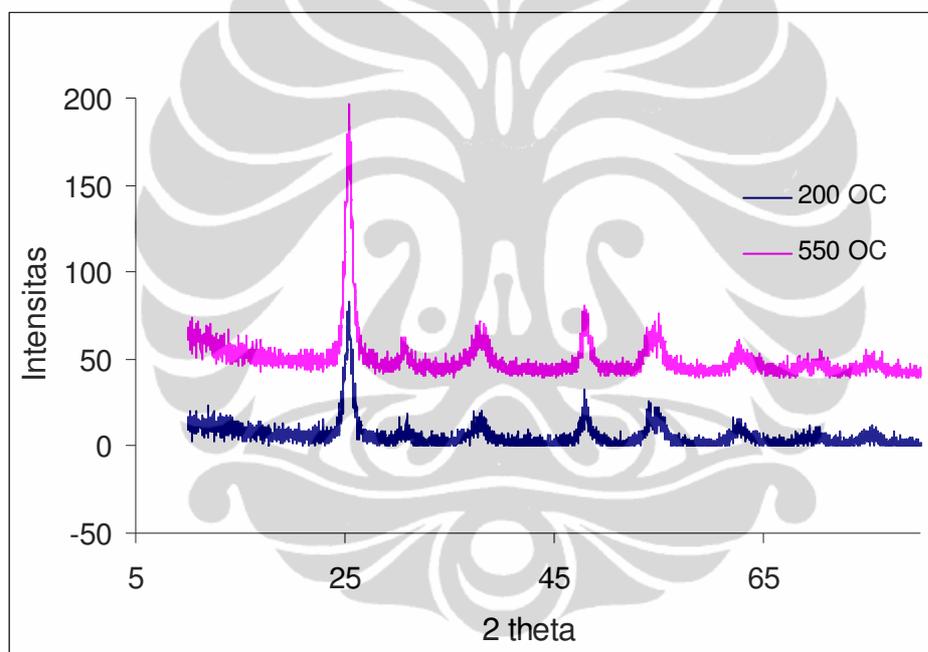
Gambar 4.1. Pola Refleksi Sinar oleh Lapisan Tipis TiO<sub>2</sub>.

Berdasarkan spektrum pada Gambar 4.1 diperoleh informasi bahwa katalis TiO<sub>2</sub> mulai tidak menyerap sinar pada panjang gelombang lebih besar dari 375 nm, hal tersebut dapat diketahui dari prosentase reflektan yang meningkat tajam. Hasil perhitungan menunjukkan energi celah TiO<sub>2</sub> hasil sintesis sebesar

3,24 eV sedangkan Degussa P25 mempunyai energi celah 3,45 eV. Hal ini mengindikasikan bahwa katalis  $\text{TiO}_2$  yang telah terimmobilisasi pada dinding tabung gelas adalah jenis anatase.

#### 4.3.2. Karakterisasi dengan XRD

Analisis kristal  $\text{TiO}_2$  dengan alat XRD (*X-Ray Diffraction*) bertujuan untuk mendapatkan informasi struktur kristal  $\text{TiO}_2$  hasil sintesis. Katalis  $\text{TiO}_2$  yang dianalisis adalah hasil kalsinasi serbuk  $\text{TiO}_2$  yang tidak dilapiskan pada substrat gelas, namun mendapatkan perlakuan panas yang sama dengan yang dilapiskan pada substrat gelas. Perlakuan tersebut berupa pemanasan serbuk pada suhu  $200\text{ }^\circ\text{C}$  dan kalsinasi pada  $550\text{ }^\circ\text{C}$ .



**Gambar 4.2. Difraktogram Hasil Analisis XRD pada  $\text{TiO}_2$  Sintesis**

Gambar 4.2 adalah difraktogram sinar-X hasil analisis katalis  $\text{TiO}_2$  berbentuk serbuk, dimana terlihat adanya puncak-puncak yang memberikan informasi identitas bentuk kristal  $\text{TiO}_2$  yang telah disintesis dalam penelitian ini. Bentuk kristal  $\text{TiO}_2$  dapat diketahui dengan membandingkan nilai  $2\theta$  atau  $d(\text{Å})$  hasil pengukuran XRD dengan kartu interpretasi data kristal  $\text{TiO}_2$  standard atau database berbasis software seperti PcpdfWin versi 2.01. Penentuan jenis kristal menggunakan software didapatkan bahwa kristal  $\text{TiO}_2$  hasil sintesis sesuai dengan JCPDS no. 04-0477 ( $\text{TiO}_2$  kalsinasi  $550\text{ }^\circ\text{C}$ ) dan no. 73-1764 ( $\text{TiO}_2$  pemanasan

200 °C). Hasil penentuan jenis kristal menggunakan PcpdfWin versi 2.01 dapat dilihat pada Lampiran 3. Penentuan jenis kristal menggunakan kartu interpretasi data dapat dilihat pada Tabel 4.3 seperti terlihat dibawah ini.

**Tabel 4.3. Nilai d(A) Antara Kartu Interpretasi dan Data XRD**

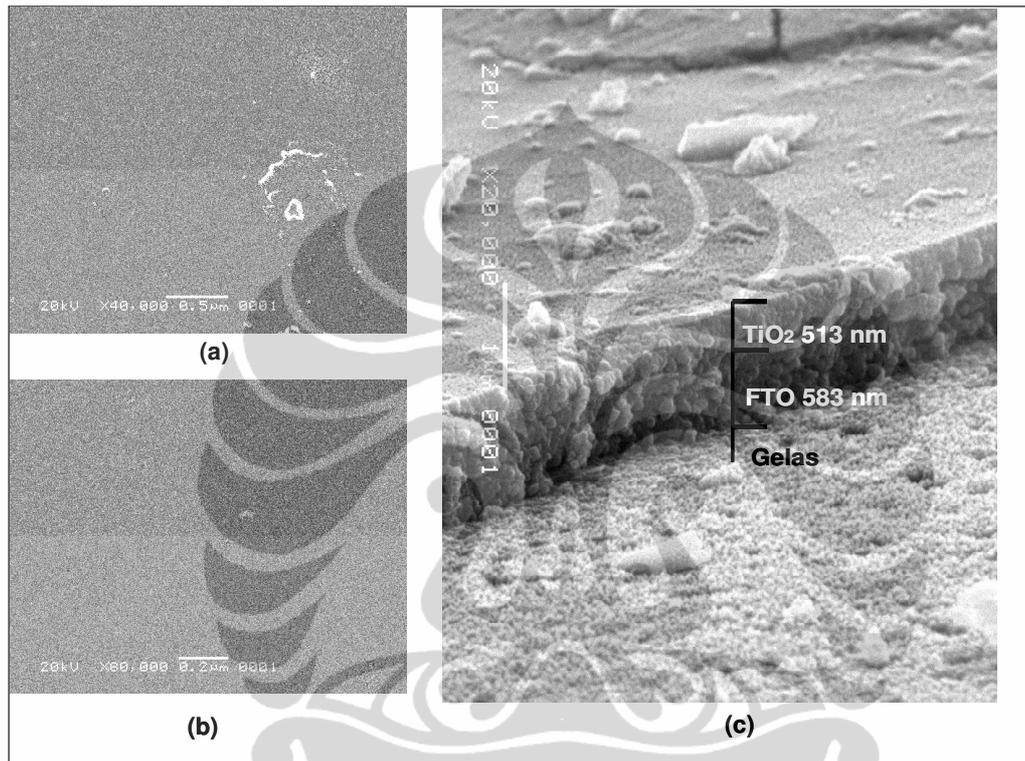
Kartu Interpretasi Data		Puncak TiO <sub>2</sub> sintesis		Jenis kristal
<i>Anatase</i>	<i>Rutile</i>	Pemanasan 200 °C	Kalsinasi 550 °C	
3,52	3,247	3,5037	3,5145	<i>Anatase</i>
2,378	2,487	2,3768	2,3660	<i>Anatase</i>
1,892	2,188	1,8945	1,8937	<i>Anatase</i>
1,699	2,054	1,8872	1,6938	<i>Anatase</i>
1,666	1,687	1,6610	-	<i>Anatase</i>
1,481	1,623	1,4801	-	<i>Anatase</i>
1,265	1,346	1,2667	-	<i>Anatase</i>

Hasil pengukuran XRD katalis TiO<sub>2</sub> menunjukkan adanya 7 buah puncak untuk sampel yang mengalami pemanasan 200 °C, dan 4 buah puncak pada sampel yang dikalsinasi pada suhu 550 °C. Setelah dibandingkan dengan kartu interpretasi data menunjukkan bahwa TiO<sub>2</sub> hasil sintesis yang dihasilkan dalam penelitian ini merupakan kristal dengan struktur anatase. Ukuran kristal dihitung menggunakan persamaan Scherrer (data perhitungan ukuran partikel terdapat pada Lampiran 1). Hasil perhitungan ukuran partikel TiO<sub>2</sub> yang disintesis adalah sebagai berikut 10,52 nm (pemanasan 200 °C) dan 11,23 nm (kalsinasi 550 °C).

#### 4.3.3. Karakterisasi dengan SEM

Karakterisasi menggunakan SEM bertujuan untuk mengetahui bentuk morfologi permukaan lapisan tipis, memperkirakan ukuran partikel, dan juga untuk memperkirakan tebal lapisan film TiO<sub>2</sub> yang terbentuk. Hasil foto SEM pada pelapisan 10x terlihat pada Gambar 4.3. Film yang terbentuk tersusun dari partikel-partikel berukuran seragam walaupun ada beberapa tempat yang membentuk aglomerat sehingga nampak lebih besar ukurannya. Ukuran rerata

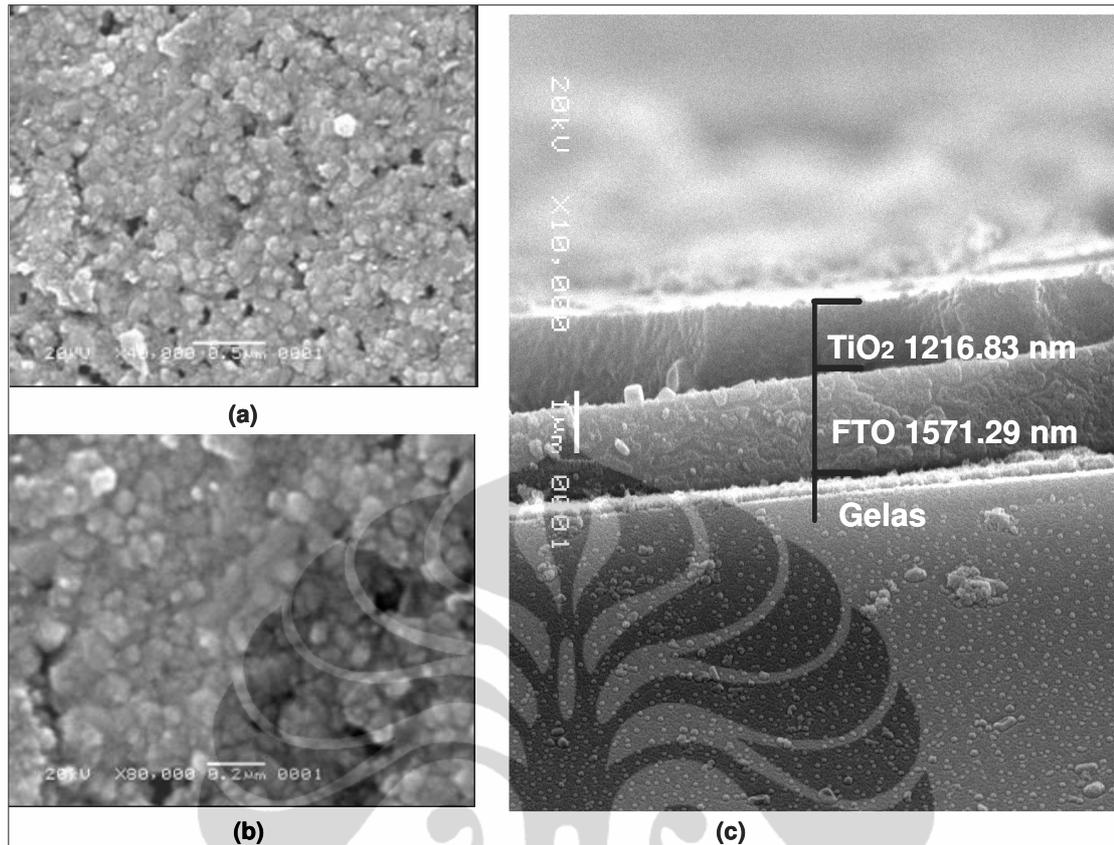
partikel 43,83 nm sedangkan dari hasil perhitungan data XRD menggunakan persamaan Scherrer diperoleh nilai 10,52 nm. Perbedaan ini dikarenakan pada film yang dilapisi berulang-ulang terjadi penggabungan partikel-partikel saat pengulangan pelapisan. Akibatnya rerata ukuran partikel berdasar pada foto SEM relatif lebih besar daripada ukuran partikel yang dihitung dari data XRD yang berupa serbuk sekali pemanasan.



**Gambar 4.3.** (a) Permukaan Film Perbesaran 40.000X (b) Permukaan Film Perbesaran 80.000X (c) Penampang Lintang 20.000X film TiO<sub>2</sub> 10x lapis.

Foto SEM arah penampang lintang menunjukkan gambaran terbentuknya 2 (dua) lapisan di atas gelas, yaitu FTO dan TiO<sub>2</sub>. Hasil perhitungan tebal lapisan memanfaatkan nilai skala bar Gambar 4.3.(c) diperoleh tebal lapisan film TiO<sub>2</sub> sebesar 513 nm dan tebal lapisan FTO sebesar 583 nm.

Hasil foto SEM pada pelapisan 20x terlihat pada Gambar 4.4. Film yang terbentuk mempunyai ukuran partikel yang lebih seragam daripada film hasil pelapisan 10x. Permukaan film juga relatif bersih, tidak tampak cacat atau noda berupa penggabungan antar partikel yang ukurannya lebih mencolok dari lainnya.



**Gambar 4.4.** (a) Permukaan Film Perbesaran 40.000X (b) Permukaan Film Perbesaran 80.000X (c) Penampang Lintang 10.000X film TiO<sub>2</sub> 20x lapis.

Ukuran rerata partikel 52,63 nm sedangkan dari hasil perhitungan data XRD menggunakan persamaan Scherrer diperoleh nilai 11,23 nm. Perbedaan ini dikarenakan pada film yang dilapisi berulang-ulang terjadi penggabungan partikel-partikel saat pengulangan pelapisan sehingga rerata ukuran partikelnya lebih besar daripada hasil perhitungan data XRD yang berupa serbuk dengan sekali kalsinasi.

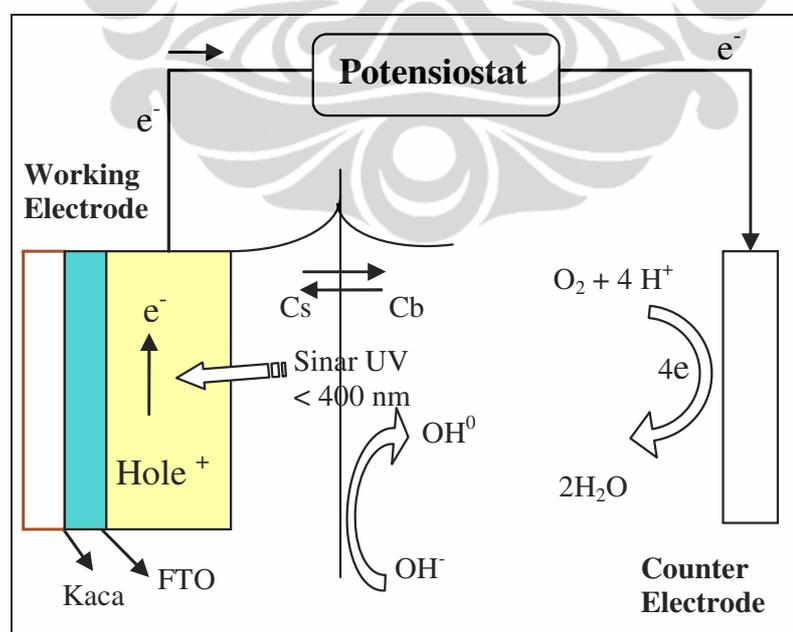
Foto SEM arah penampang lintang menunjukkan gambaran terbentuknya dua lapisan di atas gelas, yaitu FTO dan TiO<sub>2</sub>. Hasil perhitungan tebal lapisan memanfaatkan nilai skala bar pada Gambar 4.4 (c) diperoleh tebal lapisan film TiO<sub>2</sub> sebesar 1216,83 nm dan tebal lapisan SnO<sub>2</sub>-F sebesar 1571,29 nm. Hasil ini membuktikan bahwa semakin banyak pengulangan pelapisan maka tebal film atau tingkat pengisian TiO<sub>2</sub> juga semakin meningkat. Hal tersebut sesuai dengan hasil karakterisasi tabung gelas dengan cara *gravimetri*, yakni semakin banyak jumlah pengulangan pelapisan maka TiO<sub>2</sub> yang melekat pada tabung gelas juga semakin

berat. Dengan membandingkan hasil pelapisan 10x dengan 20x, nampak bahwa jika pengulangan pelapisan dilipat duakan maka akan menghasilkan film dengan ketebalan 2x lipat juga.

#### 4.3.4. Karakterisasi dengan Sel Elektrokimia

Elektroda kerja film  $\text{TiO}_2$  bila dikenai sinar UV akan menimbulkan pasangan elektron dan *hole*, akan tetapi sebagian dari pasangan elektron dan *hole* dapat mengalami rekombinasi. Adanya bias potensial positif yang diberikan pada sistem fotoelektrokatalisis menyebabkan terbentuknya medan listrik di dekat antarmuka, sehingga rekombinasi pasangan elektron dan *hole* dapat dicegah. Pada sistem sel fotoelektrokatalisis diberikan bias potensial positif sebesar 300 mV.

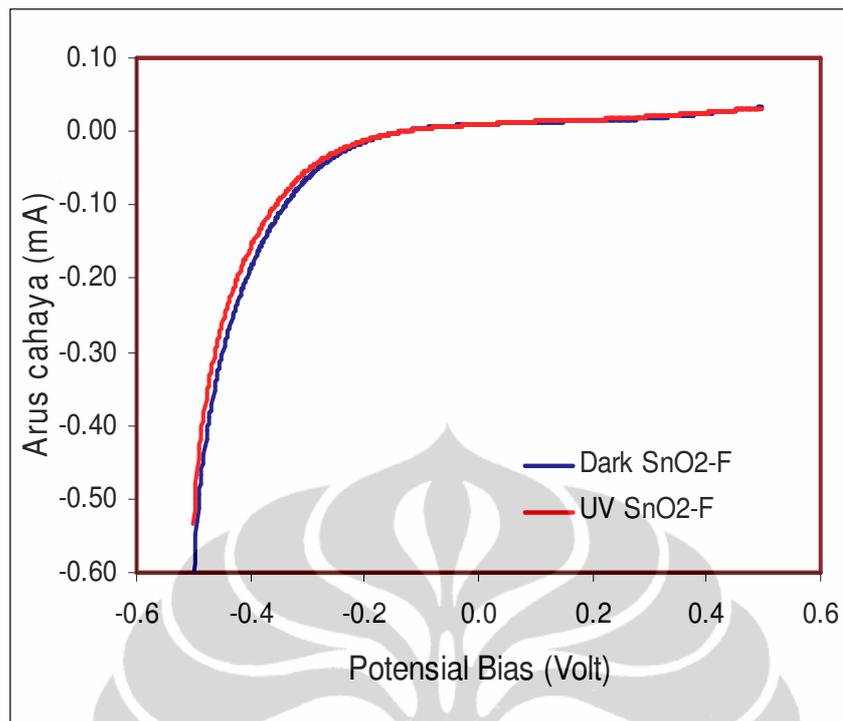
*Hole* akan menginisiasi reaksi oksidasi pada permukaan  $\text{TiO}_2$ , sedangkan elektron dialirkan melalui *back contact* ke elektroda *counter* dan ditransfer ke penangkap elektron yang ada dalam larutan. Aliran elektron dapat diamati sebagai arus cahaya yang menggambarkan banyaknya senyawa organik yang teroksidasi di permukaan elektroda lapis tipis  $\text{TiO}_2$ . Rangkaian proses ini diilustrasikan seperti pada Gambar 4.5 sebagai berikut :



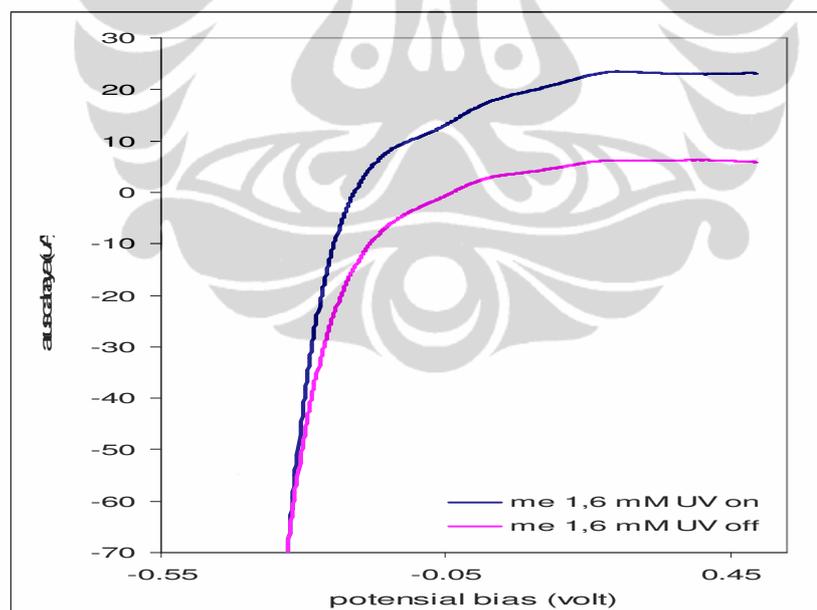
Gambar 4.5. Skema Proses Fotoelektrokatalisis di Permukaan Elektroda

Selain itu, untuk mengetahui pengaruh lapisan SnO<sub>2</sub>-F terhadap proses fotokatalitik, dilakukan perbandingan uji terhadap tabung gelas berlapis SnO<sub>2</sub>-F tanpa lapisan TiO<sub>2</sub> dan dengan lapisan TiO<sub>2</sub>. Terlihat pada Gambar 4.6 (a) respon elektroda tabung gelas yang hanya dilapisi SnO<sub>2</sub>-F saja tanpa TiO<sub>2</sub> ketika diiluminasi dengan sinar UV. Kedua kurva yang berimpit menunjukkan tidak adanya kenaikan arus cahaya yang signifikan pada keadaan adanya cahaya UV dan keadaan gelap. Hal ini juga memberikan informasi bahwa tidak ada aktivitas fotokatalitik yang terjadi dikarenakan tidak adanya fotokatalis TiO<sub>2</sub> pada tabung gelas. Berdasar hal tersebut dapat disimpulkan bahwa lapisan SnO<sub>2</sub>-F tidak bersifat fotokatalis sehingga tidak mengganggu pengukuran arus cahaya dari fotokatalis TiO<sub>2</sub>.

Sedangkan pada Gambar 4.6.(b) menunjukkan respon tabung gelas berlapis SnO<sub>2</sub>-F dan TiO<sub>2</sub>. Senyawa uji yang dipergunakan adalah metanol dengan konsentrasi 1,6 mM. Pada keadaan adanya sinar UV menunjukkan kenaikan arus cahaya yang tinggi, hal ini memperlihatkan adanya aktivitas fotokatalitik. Kenaikan arus pada keadaan adanya sinar UV dikarenakan adanya proses oksidasi metanol dan elektrolit. Pada keadaan gelap, oksidasi metanol dan air tidak berlangsung karena tidak terbentuknya pasangan elektron dan *hole* sebagai inisiator reaksi oksidasi dan reduksi.



(a)



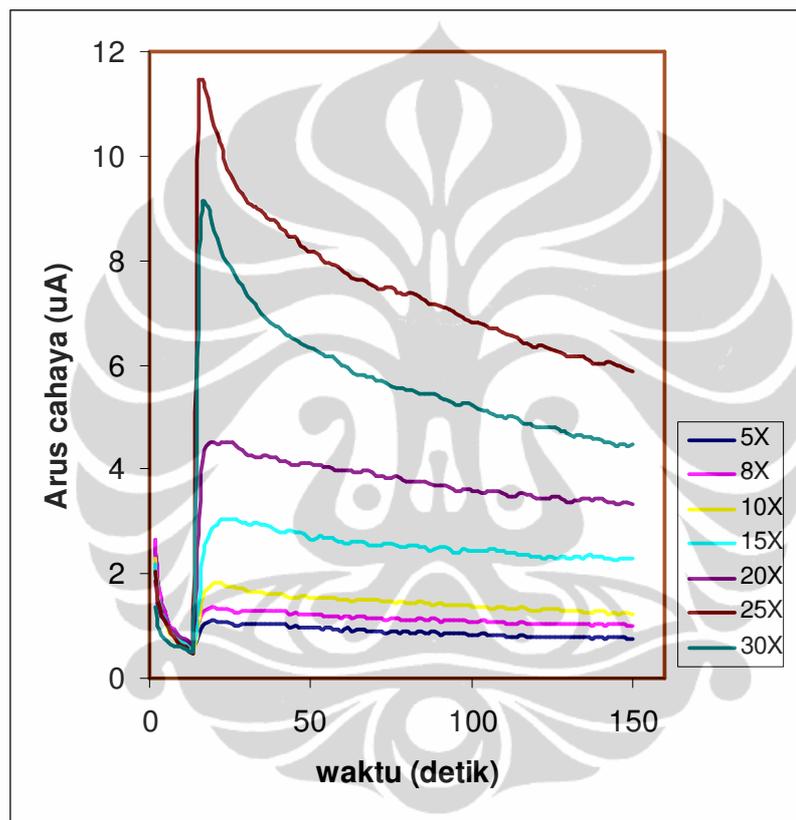
(b)

**Gambar 4.6. Respon LSV terhadap (a) Lapisan SnO<sub>2</sub>-F tanpa TiO<sub>2</sub> dan (b) Lapisan SnO<sub>2</sub>-F dengan TiO<sub>2</sub>**

#### 4.4. Optimasi Kondisi Percobaan

##### 4.4.1. Optimasi Jumlah Pelapisan

Tingkat pengisian  $\text{TiO}_2$  optimum pada tabung gelas ditentukan dengan cara memvariasikan jumlah pengulangan pelapisan katalis  $\text{TiO}_2$  pada dinding dalam tabung gelas. Jumlah pengulangan pelapisan  $\text{TiO}_2$  pada tabung gelas divariasikan mulai 5 hingga 30 kali.



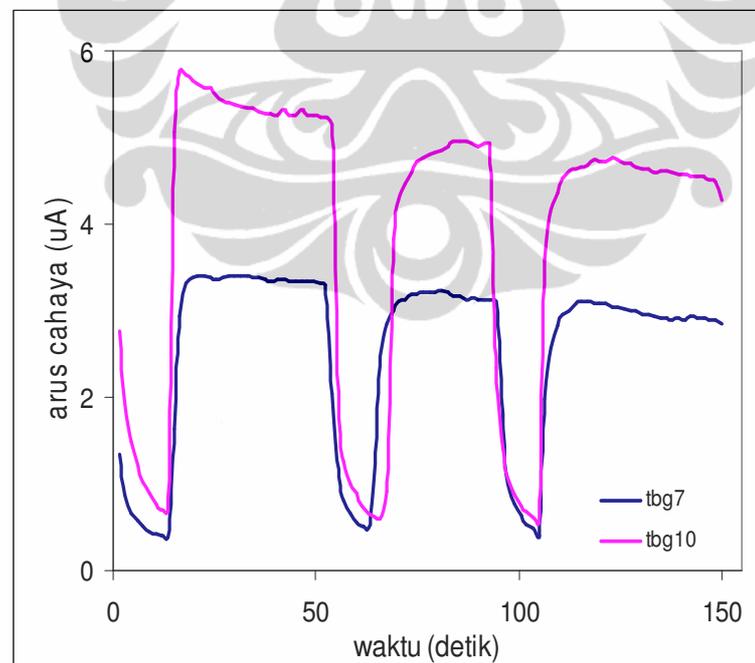
**Gambar 4.7. Respon Arus Cahaya Berbagai Elektroda Kerja Tabung Gelas Hasil Pelapisan pada Elektrolit ( $\text{NaNO}_3$  0,1 M)**

Tabung gelas kemudian difungsikan sebagai elektroda kerja dalam sistem fotoelektrokatalisis. Arus cahaya yang timbul pada saat pengukuran elektrolit ( $\text{NaNO}_3$  0,1 M) dipergunakan sebagai bahan evaluasi pemilihan kondisi optimum pelapisan. Respon arus cahaya berupa amperogram seperti disajikan dalam Gambar 4.7. Semakin banyak jumlah pengulangan pelapisan maka  $\text{TiO}_2$  yang terlapis juga semakin banyak. Saat diberi cahaya UV maka jumlah pasangan elektron dan *hole* yang terbentuk juga semakin meningkat maka arus cahaya yang

dihasilkan juga semakin besar. Arus cahaya paling besar dihasilkan oleh tabung gelas hasil 25 kali pelapisan. Pada tabung gelas hasil pelapisan 30 kali justru arus cahayanya lebih kecil. Hal ini disebabkan lapisan  $\text{TiO}_2$  sudah terlalu tebal sehingga tidak semua bagian katalis menjadi aktif saat penyinaran karena cahaya UV tidak mampu menembus lapisan  $\text{TiO}_2$  yang berada di bagian dalam lapisan.

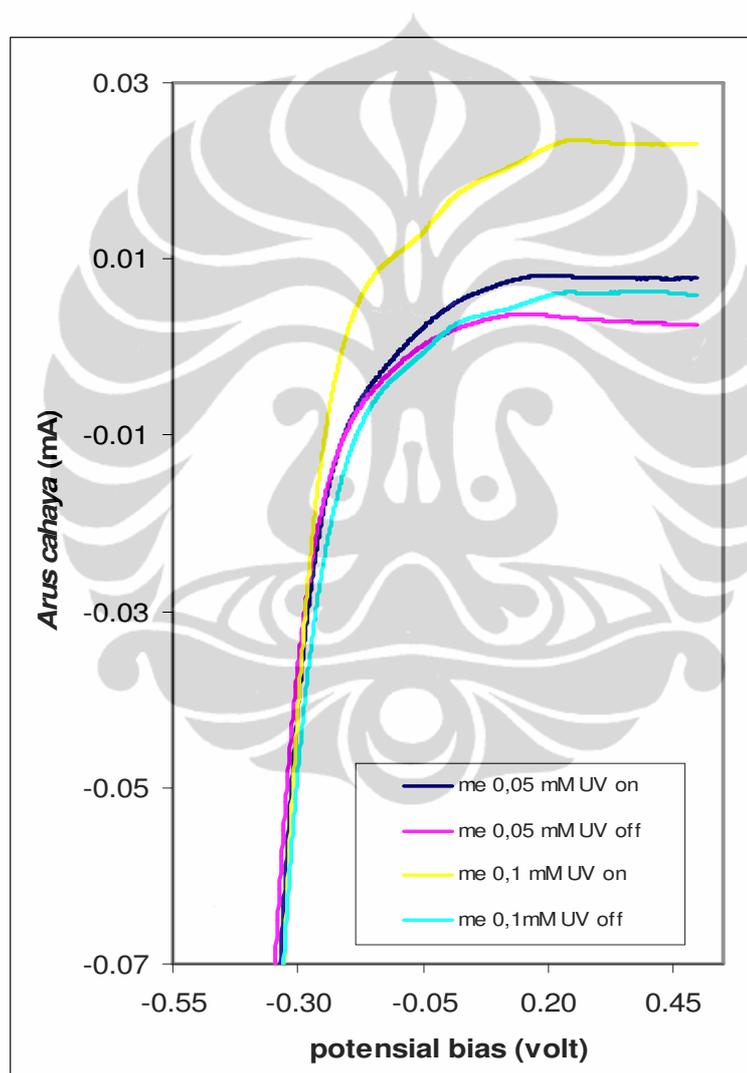
#### 4.4.2. Pengaruh Intensitas Cahaya

Aktivitas fotoelektrokatalis membutuhkan sinar UV sebagai sumber foton untuk dapat mengeksitasi elektron dari pita valensi ke pita konduksi sehingga terbentuk pasangan elektron – hole. Fenomena pengaruh iluminasi sinar UV pada fotokatalis  $\text{TiO}_2$  agar dapat menghasilkan arus dapat dilihat pada Gambar 4.8 berikut ini. Pada detik ke-10, saat lampu UV dihidupkan, terjadi kenaikan arus yang cukup tinggi, kemudian pada detik ke-50 saat lampu UV dimatikan, terjadi penurunan arus yang drastis menuju ke kondisi semula. Fenomena ini menunjukkan adanya *photocurrent* yaitu arus listrik yang muncul karena adanya sinar UV dan menjelaskan juga bahwa proses fotokatalitik mutlak membutuhkan cahaya.



**Gambar 4.8. Gambaran Respon Arus Cahaya Pada Saat Ada dan Tidaknya Sumber Cahaya UV.**

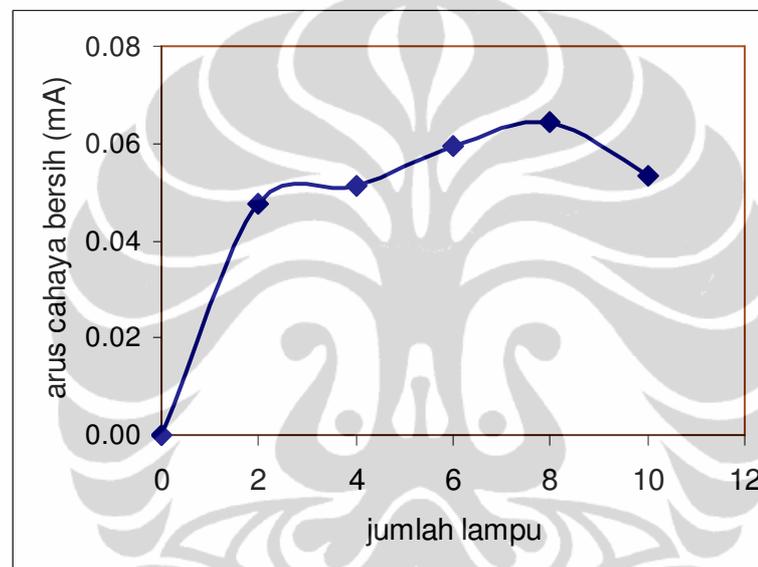
Hal tersebut juga diperkuat dengan hasil LSV pada Gambar 4.9 menggunakan senyawa uji metanol. Pada saat kondisi lampu UV off, maka pada daerah bias potensial positif sistem menghasilkan arus yang mendekati nol, artinya tidak terjadi proses degradasi senyawa metanol ataupun air. Namun setelah diberikan sinar UV maka terjadi kenaikan arus yang disebut arus cahaya (*photocurrent*). Arus cahaya berupa aliran elektron yang dihasilkan oleh fotokatalis dan juga hasil proses degradasi senyawa metanol.



**Gambar 4.9.** Voltamogram Hasil *Linier Sweep Voltametry (LSV)* dengan *Scan Rates* 10 mV/s antara Potensial Bias -500 mV s.d. 500 mV.

Pada Gambar 4.10 terlihat bahwa semakin banyak jumlah lampu yang menyala maka arus cahaya yang dihasilkan juga semakin meningkat, hal ini

sesuai dengan teori bahwa semakin banyak sumber foton maka jumlah pasangan elektron dan *hole* yang terbentuk juga semakin banyak. Konsekuensi logis dari hal tersebut adalah arus yang dihasilkan juga semakin banyak. Namun pada jumlah lampu 10, arus yang dihasilkan turun atau lebih kecil dari sebelumnya. Hal ini disebabkan bahwa energi foton pada 8 lampu UV LED telah cukup untuk menghasilkan jumlah pasangan elektron dan *hole* secara maksimal, meskipun jumlah lampu yang menyala ditambah, arus yang dihasilkan cenderung turun atau tetap.

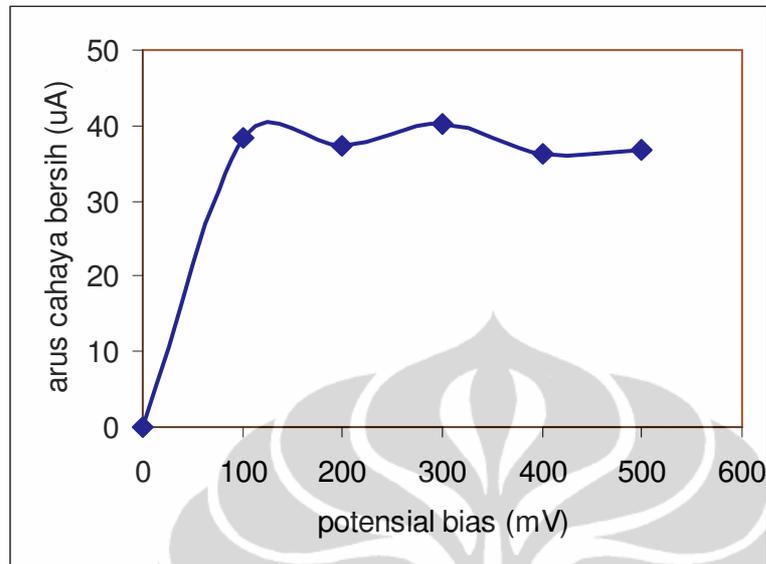


**Gambar 4.10. Hubungan antara Nilai Arus Cahaya Bersih pada Berbagai Jumlah Lampu UV LED**

#### 4.4.3. Penentuan Bias Potensial

Adanya bias potensial yang diberikan pada sistem fotoelektrokatalis menyebabkan terbentuknya medan listrik di daerah lapisan antarmuka pada *depletion layer* akibat menurunnya energi *fermi level*. Elektron yang dihasilkan akan dibawa ke elektroda bantu (*counter electrode*) Pt melalui sirkuit eksternal. Sebaliknya *hole* yang dihasilkan akan dibawa ke permukaan katalis  $\text{TiO}_2$  untuk menyerang material yang kontak dengan permukaan katalis. Material itu bisa berupa air maupun senyawa organik yang berada di larutan. Oleh karena itu, bias potensial meningkatkan pemisahan muatan dan menaikkan laju penangkapan *photohole* sehingga meningkatkan efisiensi fotodegradasi yang terjadi pada

permukaan katalis. Fenomena ini disebut efek pengayaan medan listrik atau lebih dikenal *electric field enhancement* ( Jiang, D,2004).



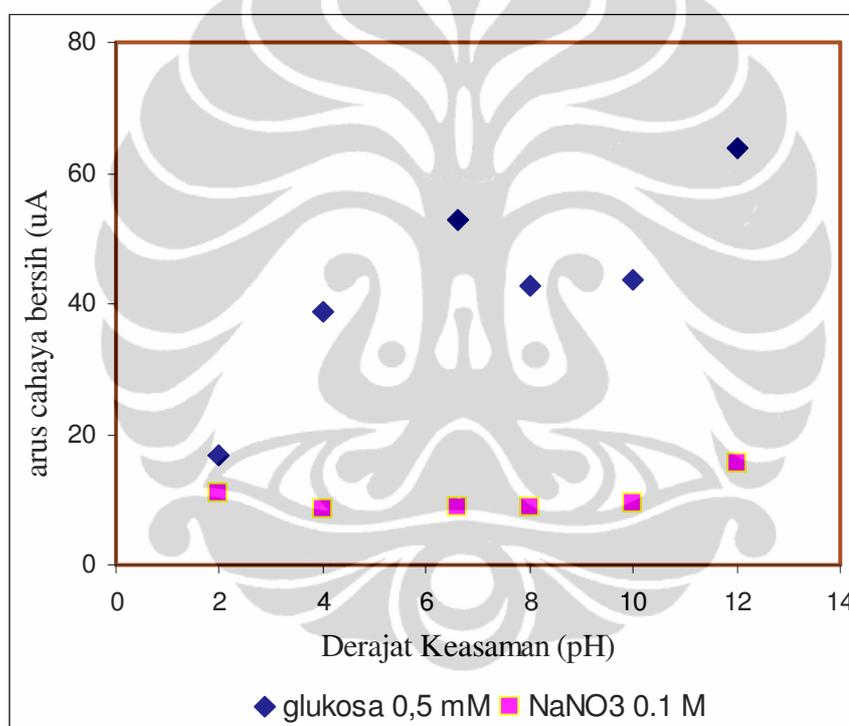
**Gambar 4.11. Arus Cahaya Bersih Pada Berbagai Bias Potensial**

Perbedaan arus cahaya bersih yang dihasilkan pada berbagai bias potensial relatif kecil. Potensial bias sebesar 300 mV dipilih sebagai tegangan kerja sistem, nilai ini akan dipakai pada percobaan dan pengukuran-pengukuran selanjutnya menggunakan teknik *Multi Pulse Amperometry* (MPA). Pemilihan potensial bias 300 mV berdasar pertimbangan bahwa sistem menghasilkan arus cahaya bersih paling tinggi dan pada tegangan tersebut elektroda bersifat stabil. Pada tegangan kerja 300 mV juga belum terjadi proses elektrokimia secara langsung (Zhang, S., Lihong Li dan Huijun Zhao, 2009).

#### 4.4.4. Pengaruh pH

Pengaruh derajat keasaman (pH) dipelajari dengan mengukur respon arus cahaya pada elektrolit dan glukosa yang derajat keasamannya divariasikan dari 2 hingga 12. Terlihat pada Gambar 4.12, pada kondisi asam nilai arus cahaya bersih ( $i_{net}$ ) cenderung lebih rendah dibanding dengan kondisi basa. Pada pH 2,  $i_{net}$  yang dihasilkan cenderung lebih rendah, hal ini sejalan dengan teori yang menjelaskan efek pH terhadap perubahan muatan  $TiO_2$  dalam medium air. Pada pH asam spesi yang dominan pada permukaan  $TiO_2$  adalah  $TiOH^{2+}$ , sedangkan spesi  $TiOH^{2+}$  tidak menyukai terbentuknya *photohole* (Jiang, D., 2004). Berkurangnya jumlah *photohole* pada permukaan fotokatalis menyebabkan

menurunnya proses degradasi senyawa organik. Pada pH 4 hingga pH 10 nampak nilai  $i_{\text{net}}$  yang stabil, dibandingkan dengan kondisi pH diatas 10 yang menunjukkan kenaikan  $i_{\text{net}}$  yang signifikan. Hal ini disebabkan konsentrasi ion  $\text{OH}^-$  yang semakin meningkat serta spesi  $\text{TiO}^-$  yang menyukai pembentukan *photohole* sehingga degradasi organik semakin meningkat. Walaupun begitu, pH diatas 10 tidak dipilih pada operasional sistem karena sampel harus memerlukan pengkondisian pH terlebih dahulu dan pada kondisi real, limbah dengan pH tersebut jarang ditemukan. Oleh sebab itu, rentang pH 4 hingga pH 10 merupakan range pH yang baik dalam pengambilan data arus cahaya.



**Gambar 4.12. Gambaran Pengaruh Derajat Keasaman Sampel Terhadap Nilai Arus Cahaya Bersih.**

Pada dasarnya perubahan pH akan mempengaruhi spesi organik yang diadsorpsi pada permukaan  $\text{TiO}_2$ . Pada kondisi asam, spesi organik bermuatan negatif akan cenderung lebih mudah didegradasi sebaliknya pada kondisi basa, spesi organik yang bermuatan positif akan lebih mudah didegradasi. Nilai pH utamanya sangat berpengaruh terhadap senyawa yang memiliki sifat adsorbat kuat daripada adsorbat lemah.

#### 4.5. Respon Sensor COD Terhadap Senyawa Uji

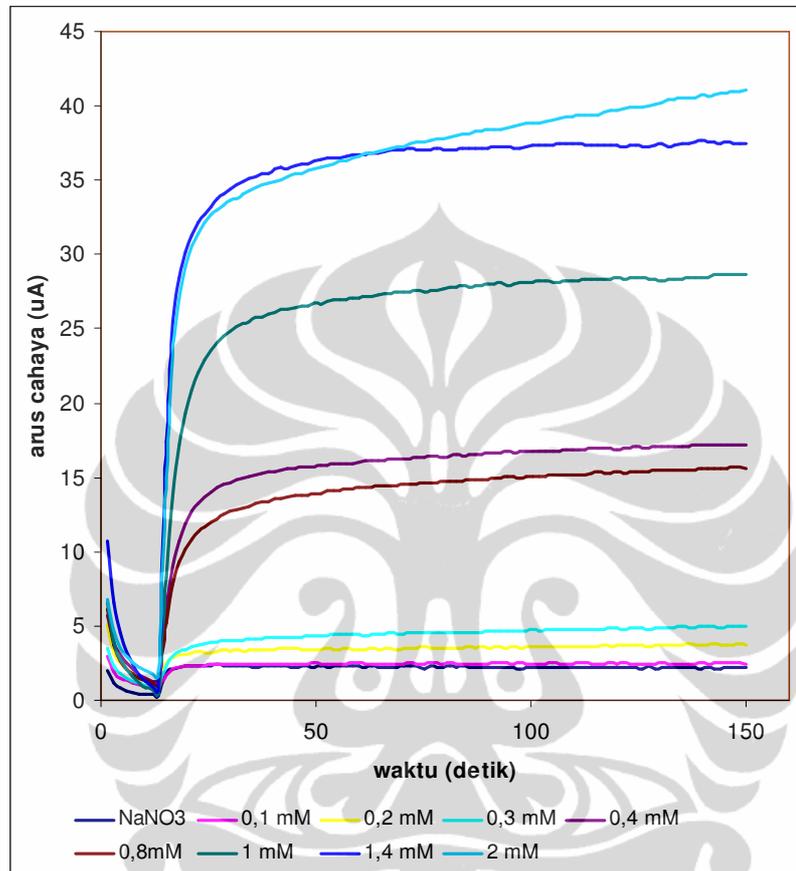
Pada penelitian ini, akan diukur arus cahaya yang dihasilkan dari sistem fotoelektrokatalisis pada saat larutan uji mengandung beberapa senyawa organik. Untuk mengetahui respon terhadap senyawa adsorbat lemah maka dilakukan dengan senyawa glukosa dan metanol sedangkan terhadap senyawa adsorbat kuat maka dilakukan dengan senyawa asam benzoat, asam oksalat dan KHP. Berbeda dengan sistem terdahulu yang menggunakan tipe degradasi “*exhaustive*”, pada penelitian ini menggunakan tipe degradasi “*non exhaustive*” dimana dengan menggunakan sistem ini analit yang ada pada larutan tidak terdegradasi sampai habis. Maka nilai yang dipakai bukan muatan ( $Q$ ) melainkan arus ( $i$ ) untuk menghitung nilai COD sampel.

Kondisi percobaan yang digunakan adalah kondisi yang telah dioptimasi sebelumnya. Bias potensial tetap yang digunakan adalah 300 mV didasarkan hasil optimasi sebelumnya bahwa pada bias potensial 300 mV memberikan nilai arus cahaya yang paling besar. Potensial bias antara 300-500 mV merupakan daerah yang baik untuk pengambilan data arus cahaya dan juga mampu mencegah terjadinya proses elektrokimia secara langsung (Zhang, S., Lihong Li dan Huijun Zhao, 2009). Jumlah lampu yang digunakan sebanyak 8 buah dimana masing-masing lampu mempunyai daya 3mW. Iluminasi dengan 8 lampu UV LED memberikan arus cahaya bersih terbesar. Tabung gelas yang digunakan sebagai probe COD adalah tabung gelas dengan 25 kali pelapisan  $TiO_2$  dan larutan senyawa uji memiliki range pH 4 -10. Sedangkan pengambilan data arus cahaya menggunakan metode MPA dengan potensial bias 300 mV, *low pass* 10 Hz, lebar pengukuran (*width*) 2 detik dan waktu *running* 150 detik.

##### 4.5.1 Glukosa

Pada percobaan ini, dipilih glukosa murni yang umum digunakan dalam skala laboratorium. Glukosa merupakan senyawa organik utama yang mencemari limbah industri makanan. Glukosa merupakan senyawa yang umum digunakan sebagai model senyawa uji golongan adsorbat lemah pada sistem fotoelektrokatalisis. Glukosa merupakan salah satu senyawa penangkap *photohole* yang baik sehingga diharapkan senyawa ini dapat terdegradasi secara baik.

Berdasarkan teori yang telah dijelaskan bahwa semakin besar konsentrasi maka arus cahaya yang dihasilkan akan semakin besar. Respon arus yang dihasilkan dari pengukuran MPA dapat dilihat di Gambar 4.13, mulai dari konsentrasi glukosa 0,1 mM hingga 2 mM.

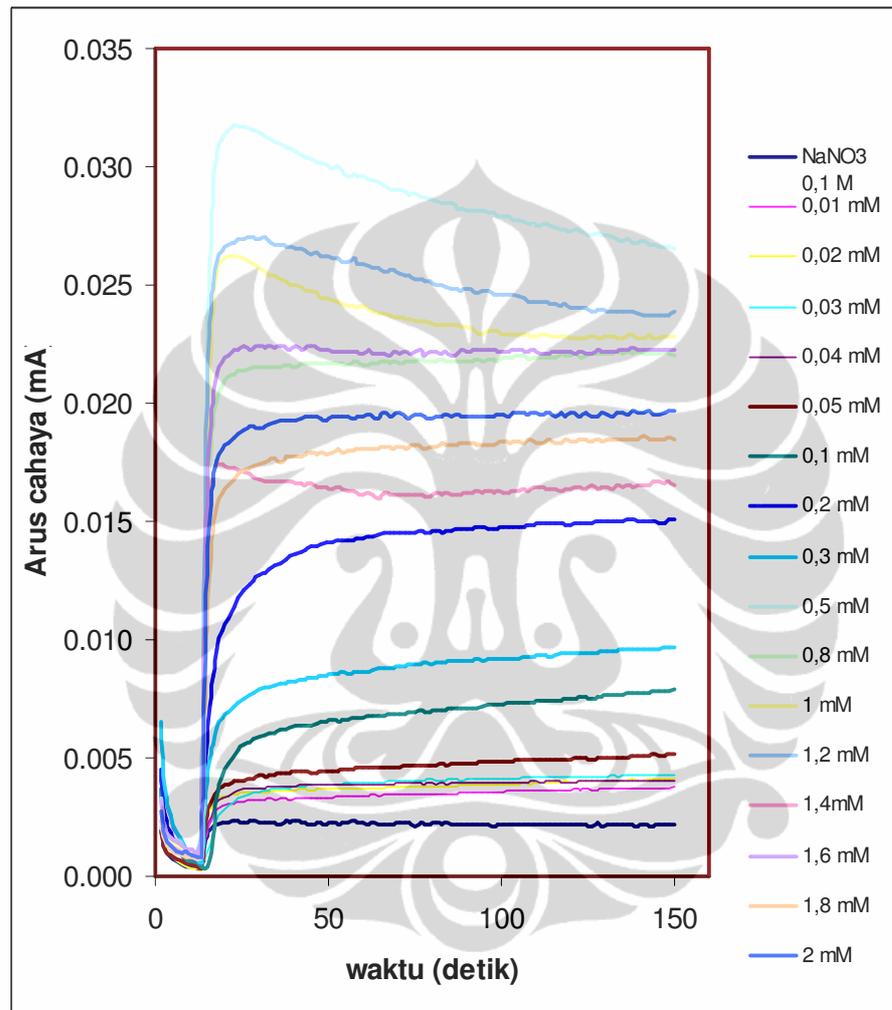


**Gambar 4.13 Respon Arus Cahaya pada Senyawa Uji Glukosa**

Pada konsentrasi glukosa 2 mM, nilai arus sudah mengalami kejenuhan dimana nilai *steady state photocurrent* ( $i_{st}$ ) tidak akan naik lagi melainkan akan konstan pada nilai tertentu. Fenomena ini disebabkan oleh sifat dari glukosa yang merupakan adsorbat lemah. Adsorbat lemah adalah adsorbat yang mempunyai interaksi yang lemah dengan permukaan  $TiO_2$ . Degradasi pada tipe adsorbat lemah, transfer elektron yang terjadi melalui *outer sphere* dan umumnya tidak membentuk kompleks pada permukaan katalis (Jiang D.,2004).

#### 4.5.2 Metanol

Pada penelitian ini, metanol merupakan senyawa uji yang memiliki struktur paling sederhana diantara senyawa uji lainnya.. Metanol merupakan salah satu senyawa penangkap *photohole* yang baik (Jiang et. al., 2001).



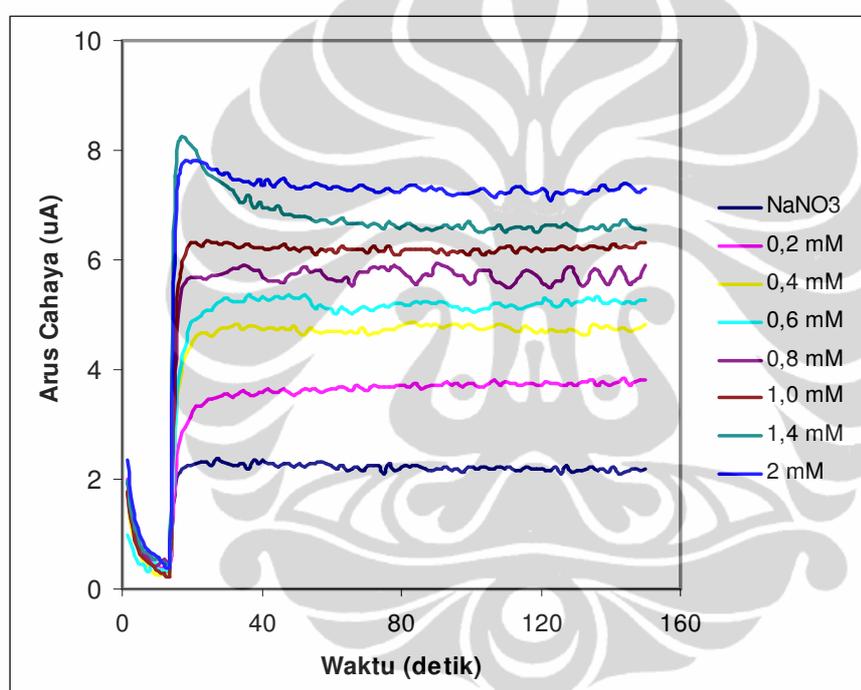
**Gambar 4.14 Respon Arus Cahaya pada Senyawa Uji Metanol**

Terlihat pada Gambar 4.14 meningkatnya arus cahaya yang dihasilkan seiring dengan kenaikan konsentrasi dari metanol. Kenaikan arus cahaya linier pada rentang konsentrasi metanol 0,01 – 0,2 mM. Pada konsentrasi diatas 0,2 mM, arus cahaya naik turun tidak teratur. Secara teoritis, proses degradasi metanol seharusnya menghasilkan nilai arus cahaya yang linier dengan konsentrasi. Ketidaklinieran antara arus cahaya dengan konsentrasi diatas 0,2 mM disebabkan permukaan elektroda yang tidak bersih. Laju adsorpsi dan desorpsi

sangat tergantung porositas elektroda. Ketika pori katalis tertutup kotoran maka kapasitas adsorpsi akan berkurang sehingga konsentrasi organik pada fotokatalis yang mengalami degradasi juga berkurang.

#### 4.5.3 Kalium Hidrogen Phtalat (KHP)

KHP adalah termasuk senyawa organik golongan adsorbat kuat. Kenaikan arus cahaya seiring dengan kenaikan konsentrasi ditunjukkan pada adsorbat kuat seperti yang terjadi pada adsorbat lemah, dimana seperti dilihat pada Gambar 4.15. respon arus cahaya pada senyawa uji KHP.

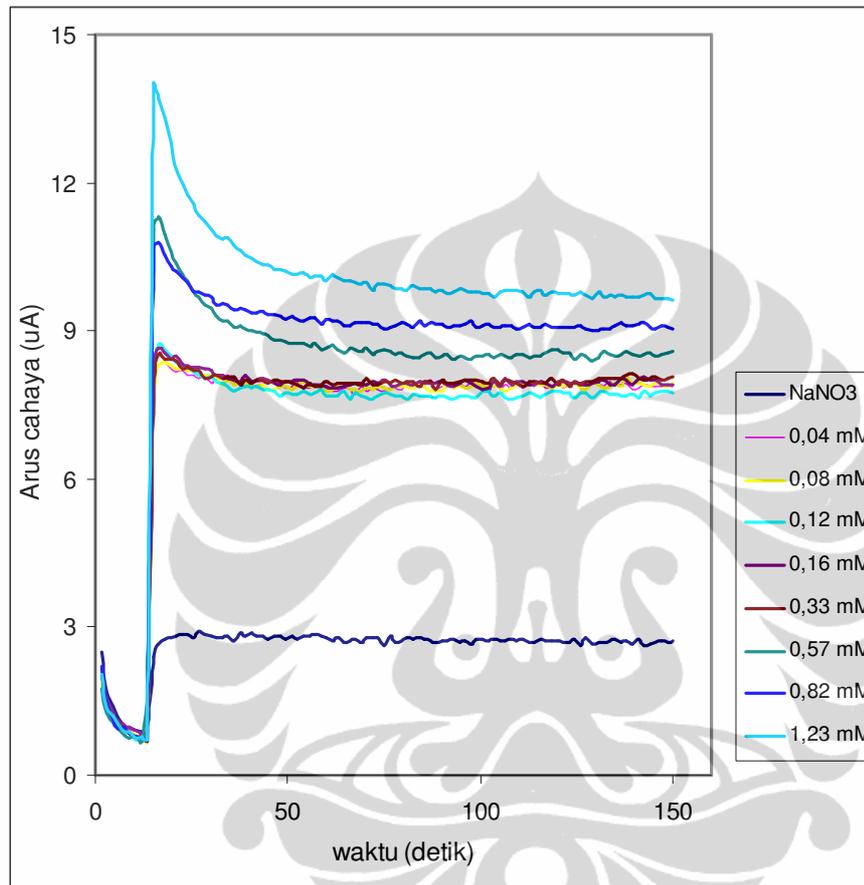


**Gambar 4.15. Respon Arus Cahaya pada Senyawa Uji KHP**

Pada deret konsentrasi yang dibuat hingga konsentrasi 2 mM, belum terjadi kejenuhan, arus cahaya meningkat seiring naiknya konsentrasi. Perbedaan dengan respon arus cahaya senyawa uji lain adalah kurva tidak lurus stabil melainkan berbentuk gelombang yang menandakan arus cahaya yang dihasilkan naik turun. Peristiwa ini disebabkan adanya senyawa intermediet hasil degradasi yang berkompetisi dengan KHP untuk mengalami degradasi. Hal ini membuat laju proses degradasi total tidak stabil sebagai akibatnya arus cahaya yang dihasilkan juga naik turun.

#### 4.5.4 Asam Benzoat

Asam benzoat merupakan salah satu senyawa uji yang mempunyai cincin benzena dan memiliki gugus asam karboksilat. Adapun respon arus cahaya dari asam benzoat dapat dilihat pada Gambar 4.16 sebagai berikut ;



**Gambar 4.16 Respon Arus Cahaya pada Senyawa Uji Asam Benzoat**

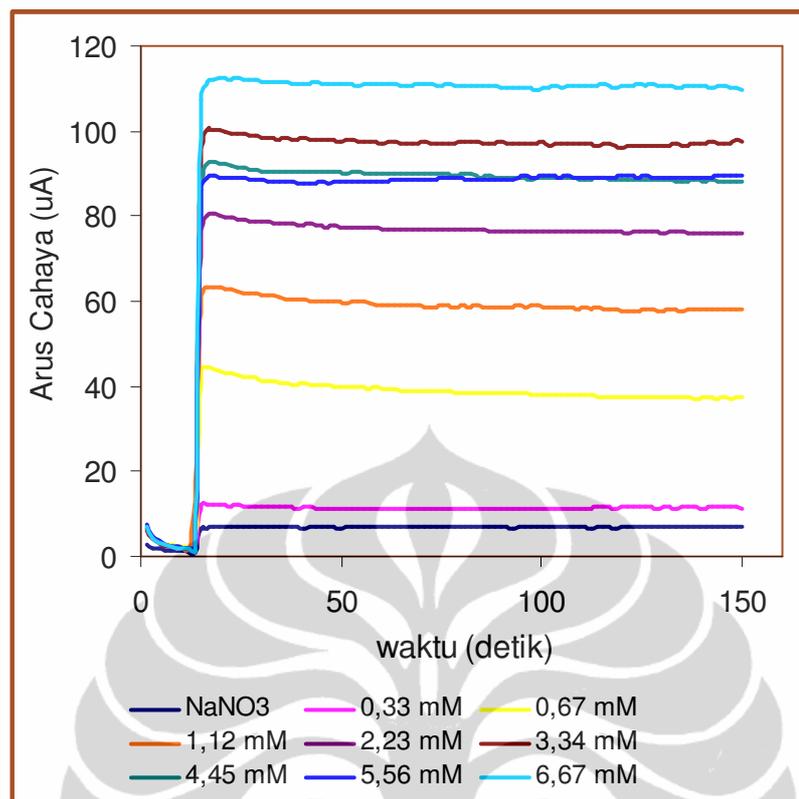
Berdasarkan Gambar 4.16 , diperoleh informasi bahwa arus cahaya semakin meningkat seiring dengan meningkatnya konsentrasi asam benzoat. Hal ini sejalan dengan meningkatnya laju degradasi dari asam benzoat. Karakteristik *initial photocurrent* yang dihasilkan asam benzoat sangat berbeda dengan glukosa. Perbedaan ini disebabkan oleh perbedaan interaksi pada permukaan  $\text{TiO}_2$ , dimana asam benzoat memiliki interaksi yang kuat dibandingkan dengan interaksi glukosa. Interaksi yang kuat terhadap permukaan katalis menyebabkan meningkatnya laju degradasi senyawa organik sehingga nilai arus cahaya yang

dihasilkan juga lebih tinggi dan tajam dibanding glukosa. Pada rentang konsentrasi asam benzoat 0,04-0,33 mM, arus cahaya yang dihasilkan hampir sama sehingga agak sulit memanfaatkan arus tersebut untuk menentukan nilai COD. Pada rentang konsentrasi diatas 0,33 mM, kenaikan arus cahaya sebanding dengan konsentrasi hingga konsentrasi 1,23 mM

#### 4.5.5. Asam Oksalat

Asam oksalat merupakan salah satu senyawa asam karboksilat paling sederhana dengan rumus molekul  $C_2H_2O_4$ . Pada proses degradasi sempurna akan melibatkan elektron sebanyak 2 buah. Asam oksalat banyak ditemukan pada limbah industri farmasi, pengolahan air, pemutihan kayu dan tekstil. Adapun respon arus cahaya dari asam oksalat pada berbagai konsentrasi dapat dilihat pada Gambar 4.17.

Kenaikan arus cahaya linier terhadap naiknya konsentrasi sampai batas konsentrasi 3,34 mM. Pada konsentrasi asam oksalat diatas 3,34 mM memberikan nilai arus yang naik turun. Hal tersebut diakibatkan pada konsentrasi diatas 3,34 mM jumlah senyawa intermediet yang terjadi telah mengganggu proses degradasi senyawa induknya, sehingga arus yang timbul naik turun tidak beraturan. Semakin besar konsentrasi senyawa induk maka konsentrasi senyawa intermediet yang terjadi juga semakin meningkat. Senyawa-senyawa intermediet kemungkinan memiliki laju degradasi tidak sama jika dibandingkan dengan senyawa induknya, sehingga arus cahaya yang dihasilkan berfluktuasi naik turun.



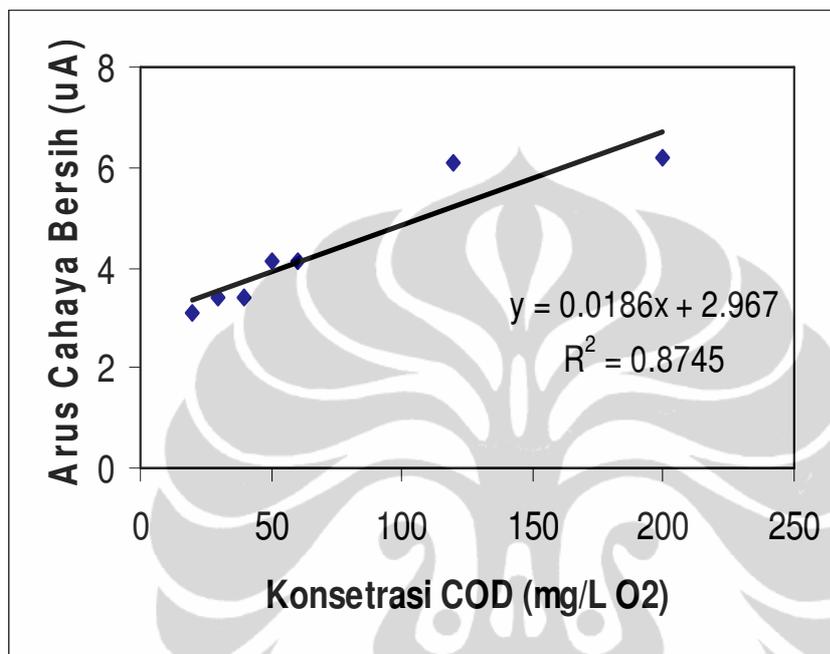
**Gambar 4.17 Respon Arus Cahaya Pada Senyawa Uji Asam Oksalat**

#### 4.6. Pengukuran COD dengan Metode Fotoelektrokatalisis

Untuk menentukan batas linier yang dihasilkan pada sistem ini maka akan dibuat kurva antara nilai COD terhadap arus cahaya bersih dari semua senyawa uji. Sebagai pembandingan dibuat kurva antara konsentrasi COD standard (KHP) yang nilai COD-nya diketahui secara pasti dengan arus cahaya.

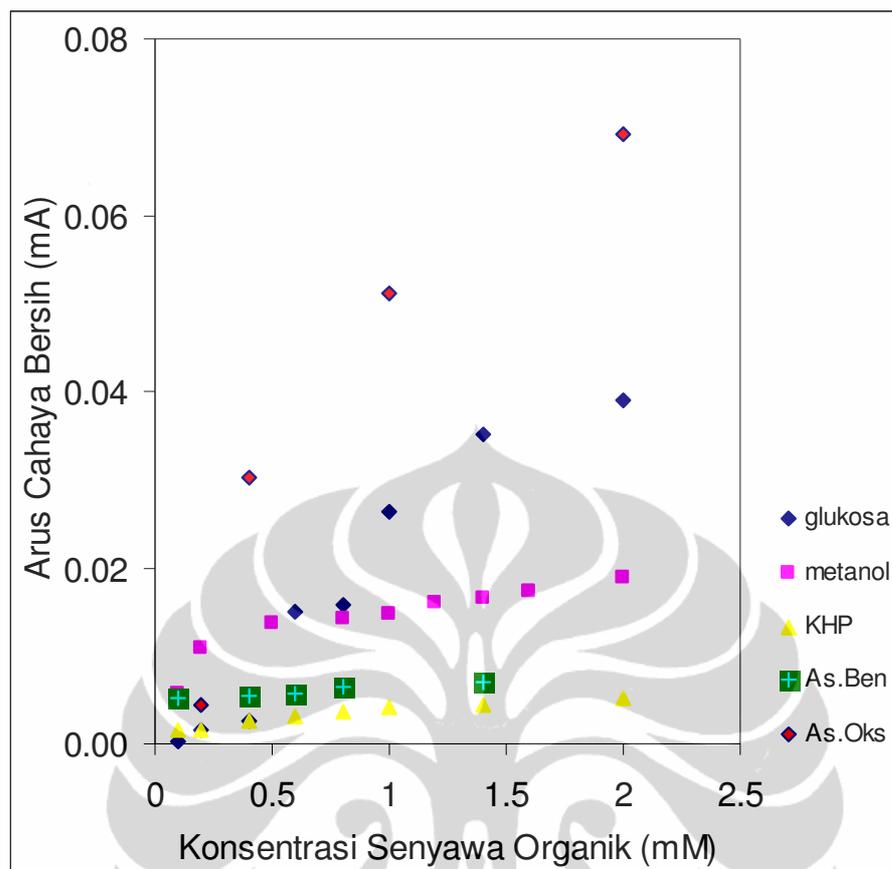
Berdasarkan Gambar 4.18 terlihat arus cahaya bersih ( $i_{net}$ ) semakin naik seiring dengan naiknya nilai COD. Hal ini sejalan dengan penjelasan sebelumnya dimana laju degradasi senyawa organik semakin meningkat sejalan dengan meningkatnya konsentrasi senyawa organik (konsentrasi senyawa organik sebanding dengan nilai COD). Semakin besar konsentrasi senyawa organik, semakin besar arus cahaya yang dihasilkan. Akan tetapi ada kondisi jenuh dimana nilai arus cahaya (*photocurrent*) tidak akan naik lagi, dikarenakan kemampuan degradasi dari fotokatalis sudah mencapai batas maksimal. Setelah kondisi ini, berapapun kenaikan konsentrasi senyawa uji, arus yang dihasilkan sudah tetap bahkan ada yang cenderung turun. Pada penelitian ini kemampuan fotokatalis

mencapai maksimal pada konsentrasi COD 350 mg/L O<sub>2</sub>. Namun jika berdasar nilai R<sup>2</sup> persamaan regresinya, batas pengukuran terbaik sampai dengan konsentrasi COD 200 mg/L O<sub>2</sub>. Gambar 4.18 menunjukkan nilai R<sup>2</sup> persamaan regresinya sebesar 0.8745 dimana nilai R<sup>2</sup> ini masih cukup memadai untuk digunakan dalam proses analisa sampel.



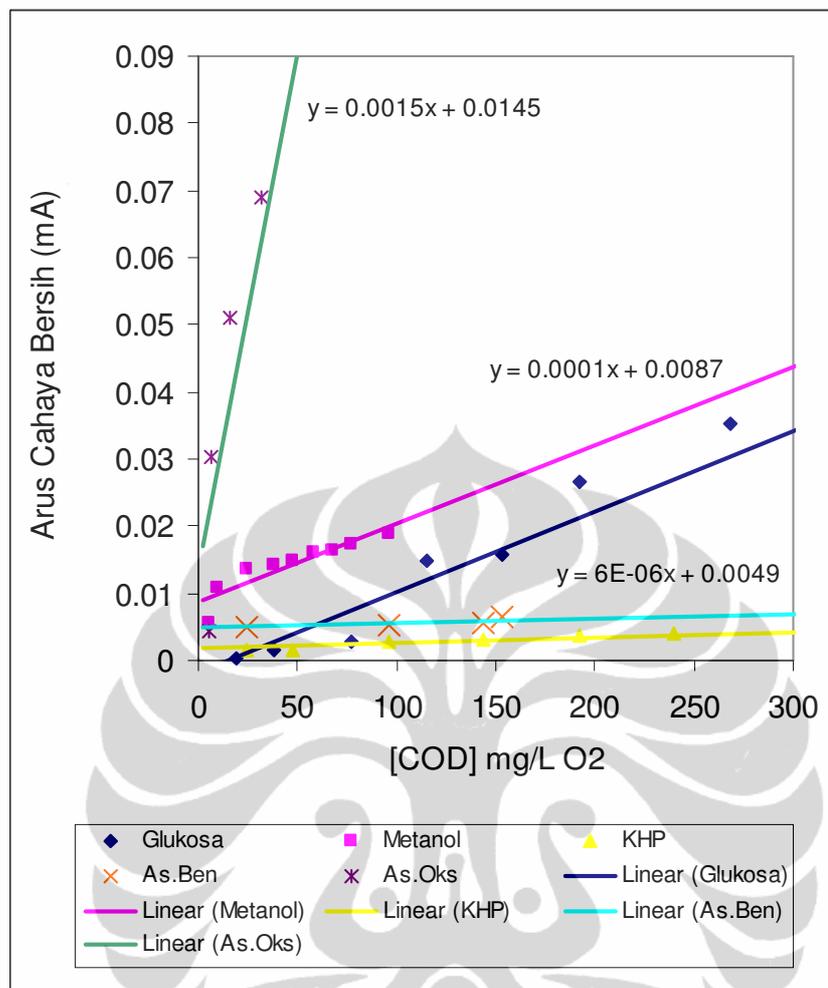
**Gambar 4.18 Linieritas Probe COD**

Keseluruhan data arus cahaya bersih pada berbagai konsentrasi senyawa uji disajikan dalam Gambar 4.19. Pada Gambar 4.19 terlihat bahwa masing-masing senyawa organik mempunyai karakteristik respon arus cahaya yang berbeda-beda. Pada senyawa organik yang tergolong adsorbat kuat (asam benzoat dan KHP), perubahan konsentrasi mempunyai pengaruh yang kecil terhadap perubahan arus cahaya yang dihasilkan. Sedangkan, pada senyawa organik yang tergolong adsorbat lemah (asam oksalat, glukosa, dan metanol), perubahan konsentrasi mempunyai pengaruh yang cukup signifikan terhadap perubahan arus cahaya yang dihasilkan. Perbedaan tersebut dikarenakan perbedaan interaksi antara senyawa organik dengan TiO<sub>2</sub> di permukaan elektroda sehingga proses degradasi juga berbeda, akibatnya arus cahaya yang dihasilkan juga berbeda.



**Gambar 4.19 Hubungan  $i_{net}$  terhadap Konsentrasi Senyawa Organik**

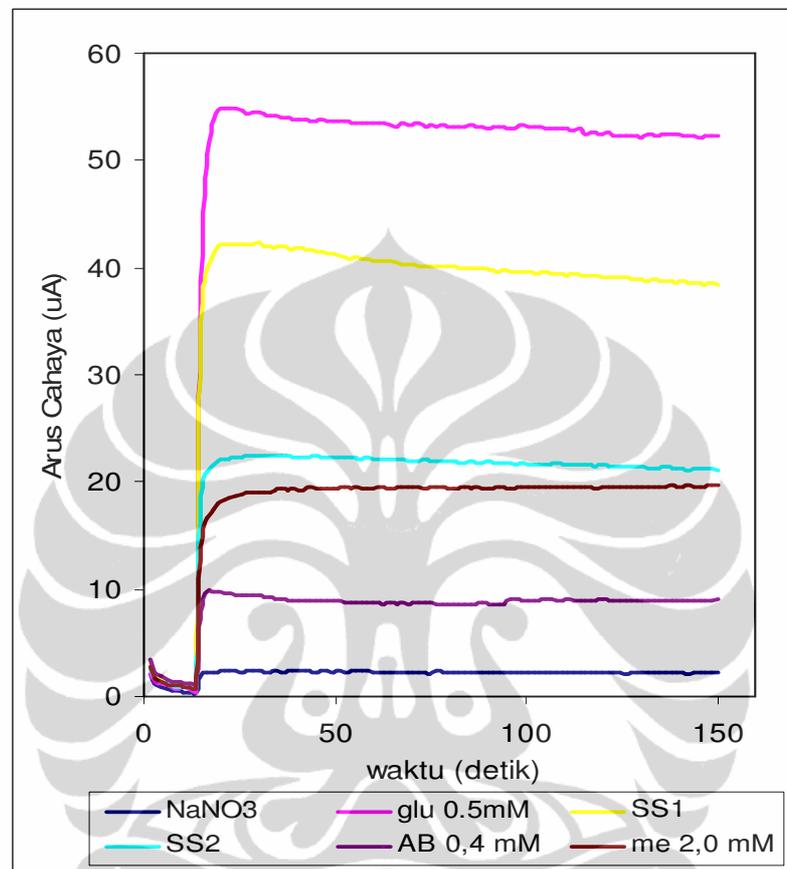
Terlihat pada Gambar 4.20 menunjukkan bahwa setiap senyawa uji memiliki *slope* yang berbeda-beda. Akan tetapi dapat dikelompokkan menjadi tiga kelompok, yaitu asam oksalat, glukosa dan metanol, asam benzoat dan KHP. Perbedaan *slope* tersebut disebabkan oleh struktur senyawa dan jumlah elektron ( $n$ ) yang terlibat reaksi. Asam oksalat ( $n=2$ ) memiliki struktur senyawa yang sederhana sehingga proses degradasi berlangsung lebih mudah, perubahan konsentrasi sangat signifikan terhadap perubahan arus cahaya. Sedangkan metanol ( $n=6$ ) dan glukosa ( $n=24$ ) memiliki *slope* yang sama, walaupun jumlah  $n$  berbeda tetapi proses degradasinya kemungkinan memiliki tipe yang serupa. Asam benzoat ( $n=30$ ) dan KHP ( $n=30$ ) memiliki *slope* yang datar, kurvanya berada di bawah kurva senyawa organik yang lain. Hal ini disebabkan asam benzoat dan KHP memiliki struktur yang lebih kompleks dibanding senyawa uji yang lain sehingga lebih sukar didegradasi. Akibatnya perubahan konsentrasi berpengaruh kecil terhadap perubahan arus cahaya yang dihasilkan, *slope* garisnya paling datar.



**Gambar 4.20 Hubungan  $i_{\text{net}}$  Terhadap Nilai COD pada Masing-masing Senyawa Uji.**

Respon arus cahaya sampel sintesis yang terdiri dari campuran beberapa senyawa uji dievaluasi dengan sistem fotoelektrokatalisis, amperogram yang diperoleh disajikan dalam Gambar 4.21. Sampel sintesis 1 (SS1) terdiri dari glukosa dan metanol dengan nilai COD teoritis masing-masing 96 mg/L O<sub>2</sub>. Sampel sintesis 2 (SS2) terdiri dari glukosa, metanol dan asam benzoat dengan nilai COD teoritis masing-masing 96 mg/L O<sub>2</sub>. Berdasar gambar tersebut terlihat bahwa sampel sintesis menghasilkan arus cahaya yang lebih rendah atau lebih tinggi dari senyawa tunggalnya. Masalah ketidakkonstanan arus cahaya ini akan menyulitkan penentuan COD senyawa uji dengan metode fotoelektrokatalisis jika menggunakan persamaan hubungan arus cahaya bersih dengan nilai COD (hasil linieritas probe COD dengan KHP standard). Kesulitan tersebut disebabkan perbedaan karakteristik degradasi senyawa uji pada kondisi campuran dengan

kondisi senyawa tunggal. Perbedaan proses degradasi disebabkan pada sampel sintesis terjadi kompetisi antar senyawa penyusunnya pada saat akan didegradasi dan proses adsorpsi-desorpsi pada permukaan elektroda.



**Gambar 4.21 Respon Arus Cahaya pada Sampel Sintetis**

#### 4.7. Pengukuran COD dengan Metode Dikromat

Sebagai pembandingan maka metanol, SS1 dan SS2 yang telah ditentukan nilai COD menggunakan metode fotoelektrokatalisis, selanjutnya ditentukan nilai COD-nya menggunakan metoda dikromat. Sampel sintesis 1 (SS1) terdiri dari campuran 5 mL 0,5 mM glukosa dan 5 mL 0,2 mM metanol dengan nilai COD teoritis masing-masing 96 mg/L O<sub>2</sub>. Sampel sintesis 2 (SS2) terdiri dari campuran 5 mL 0,5 mM glukosa; 5 mL 0,2 mM metanol dan 0,4 mM asam benzoat 5 mL dengan nilai COD teoritis masing-masing 96 mg/L O<sub>2</sub>. Perhitungan lengkap untuk memperoleh nilai COD dengan metoda dikromat disajikan dalam Lampiran 10. Arus cahaya yang dihasilkan ketiga sampel tersebut dimanfaatkan untuk menghitung nilai COD dengan persamaan korelasi antara arus cahaya bersih

dengan COD untuk metanol (Gambar 4.20). Perhitungan nilai COD menggunakan metode fotoelektrokatalisis disajikan dalam Lampiran 10. Persamaan tersebut dapat dipergunakan dengan asumsi sampel sintetis memiliki karakteristik yang mirip dengan metanol. Hasil perhitungan pengukuran COD disajikan dalam Tabel 4.4. Pengukuran COD SS1 menggunakan metode fotoelektrokatalisis memiliki bias 33,38 %. Hal tersebut disebabkan perhitungan COD menggunakan persamaan untuk metanol sedangkan berdasarkan kurva MPA, SS1 memiliki respon arus cahaya yang mirip dengan glukosa. Hasil dengan metode fotoelektrokatalisis ini masih memberikan nilai bias yang cukup besar dari nilai COD teoritisnya yaitu antara 5,79-33,38 % sehingga perlu penyempurnaan terhadap sistem yang telah dibuat.

**Tabel 4.4. Perbandingan Hasil Analisis Sampel Sintetis dengan Metode Dikromat dan Metode Fotoelektrokatalisis**

Senyawa uji	COD teoritis (mg/L O <sub>2</sub> )	Metode dikromat titimetri		Metode fotoelektrokatalisis	
		COD (mg/L O <sub>2</sub> )	Bias dengan COD teoritis	COD (mg/L O <sub>2</sub> )	Bias dengan COD teoritis
SS1	96	91,26	4,93	144,10	33,38
SS2	96	81,65	14,94	101,90	5,79
Metanol	96	76,85	19,94	87,25	10,01

## BAB V KESIMPULAN DAN SARAN

### 5.1 Kesimpulan

Dari hasil penelitian ini dapat diambil beberapa kesimpulan sebagai berikut :

1. Sistem sensor COD untuk analisis kebutuhan oksigen kimiawi (*Chemical Oxygen Demand*) secara fotoelektrokatalisis telah dikembangkan dengan tipe degradasi “*non exhaustive*”, dimana nilai arus cahaya bersih ( $i_{net}$ ) sebanding dengan kandungan zat organik dalam air dan dapat dikonversikan menjadi nilai COD.
2. Dilakukan optimasi terhadap beberapa sifat fisik yang mempengaruhi arus cahaya pada sistem fotoelektrokatalisis, diperoleh hasil sebagai berikut:
  - Optimasi pada pelapisan  $TiO_2$  dihasilkan pelapisan optimum yang memiliki kestabilan yang baik pada pelapisan 25 kali dengan tingkat pengisian  $TiO_2$  sebesar  $0,937 \text{ mg/cm}^2$ .
  - Optimasi terhadap bias potensial menghasilkan *range* bias potensial yang baik dalam pengambilan data arus cahaya yakni 300 mV hingga 500 mV, ditentukan 300 mV sebagai potensial bias kerja.
  - Optimasi terhadap intensitas lampu diperoleh intensitas maksimal pada reaktor UV LED adalah 8 buah lampu dengan daya masing-masing 3 mili watt.
  - Optimasi terhadap pengaruh pH menghasilkan *range* pH dimana nilai arus cahaya yang stabil berada pada larutan yang memiliki pH 4 hingga pH 10
3. Respon arus cahaya tiap senyawa organik uji menunjukkan linieritas yang baik antara arus cahaya bersih ( $i_{net}$ ) terhadap konsentrasi senyawa organik uji pada rentang konsentrasi yang berbeda-beda.

4. Pengujian linieritas Probe COD menggunakan senyawa KHP standard COD diperoleh batas linieritas 200 mg/L O<sub>2</sub>.
5. Setiap senyawa uji memiliki *slope* yang berbeda tergantung karakteristik degradasi, struktur senyawa dan jumlah elektron yang terlibat. Semakin banyak jumlah elektron dan struktur senyawa makin tidak sederhana maka *slope* makin landai (kecil).
6. Hasil pengukuran COD menggunakan metode fotoelektrokatalisis mempunyai bias antara 5,79-33,38 % sedangkan metode dikromat mempunyai bias sebesar 4,93-19,94 % jika dibandingkan dengan COD teoritisnya.

## 5.2 Saran

Diperlukan peralatan pelapisan TiO<sub>2</sub> yang baik untuk mendapatkan lapisan tipis (*film*) TiO<sub>2</sub> yang konsisten dan stabil, sehingga akan memberikan hasil pengukuran dengan hasil yang tidak jauh berbeda pada pengulangan. Validasi terhadap prinsip COD<sub>i</sub> nett perlu dilakukan dengan variasi senyawa uji yang lebih banyak dan representatif pada limbah sebenarnya. Perlu dibuktikan dengan senyawa uji yang lebih banyak tentang kemiringan garis yang dipengaruhi oleh jumlah elektron, struktur senyawa dan karakteristik degradasi. Sistem fotoelektrokatalisis dengan tipe degradasi “*non exhaustive*” perlu diuji terhadap berbagai senyawa organik yang lain dan campuran senyawa organik yang lebih kompleks untuk mendapatkan sistem yang lebih baik.

## DAFTAR PUSTAKA

- Anderson, M.A., and Kim, D.H., *Solution Factors Affecting The Photocatalytic and Photoelectrocatalytic Degradation of Formic Acid Using Supported TiO<sub>2</sub> Thin Films*, J. Photochem. Photobiol. A: 94, 1996, 221-229
- APHA, *Standard Methods for the Examination of Water & Wastewater*, 18<sup>th</sup> Ed. Washington, 1992
- Behnajady, M.A., et. al. *Enhancement of Photocatalytic Activity of TiO<sub>2</sub> Nanoparticles by Silver Doping : Photodeposition Versus Liquid Impregnation Methods*, Global NEST Journal, Vol 10, No 1, pp 1-7, 2008
- Byrne, J.A., et.al. *Immobilization of TiO<sub>2</sub> Powder for The Treatment of Polluted Water*, Applied Catalysis B: Environmental, 17, 25-36, 1998.
- Chen, J., et.al., *Preparation and Application of TiO<sub>2</sub> Photocatalytic Sensor for Chemical Oxygen Demand Determination in Water Research*, Water Research 39, 2005, 1340-1346
- Chopra, K.L., Major,S., and Pandya, D.K., *Transparent Conductors : A Status Review*, Thin Solid Films.102, 1983
- Dijkstra, et.al., *Modeling The Photocatalytic Degradation of Formic Acid in A Reactor with Immobilized Catalyst*, Chem. Engin. Sci., 57, 2002, 4895-4907.
- Environmental Protection Agency, United States of America, *Green Chemistry*, 2010. < <http://www.1.epa.gov/greenchemistryt>>.
- Febrian, M.,B..*Pengembangan Sensor COD Berbasis Fotoelektrokatalisis Evaluasi Respon Terhadap Beberapa Surfaktan*. Universitas Indonesia, 2008
- Fujishima, A., Hashimoto, K., and Watanabe, T., *TiO<sub>2</sub> Photocatalysis Fundamentals and Applications*, BKC, Inc, Japan, 1999

- Gunlazuardi, J. dkk., *Laporan Akhir Tahun Hibah Kompetisi Dikti : Inisiasi Penerapan Praktis Hasil Riset "TiO<sub>2</sub>-Fotokatalis"*. Departemen Kimia, FMIPA UI, 2009.
- Harper, J.C. et.al., *Effect of Catalyst Type on The Kinetics of Photoelectrochemical Disinfection of Water Inoculated with E. Coli*, *J. Applied Electrochem.*, 31, 2001, 623-628
- Herrmann, J.M., *Heterogeneous Photocatalysis: Fundamental and Application to The Removal of Various Types of Aqueous Pollutants*, *Cat. Today*, 53, 1999, 115-129.
- Hoffmann, M. R., et.al. *Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis*. *Chemical Reviews*, 1995, 95(1), 69-96. doi:10.1021/cr00033a004
- Huheey, J.E, Keiter, E.A, and Keiter, R.L., *Inorganic Chemistry: Principles of Structure and Reactivity*, 4th ed., Harper Collins College Publishers, New York, 1993, p. 272-276
- Jiang, D., *Studies of Photocatalytic Processes at Nanoporous TiO<sub>2</sub> Film Electrodes by Photoelectrochemical Techniques and Development of A Novel Methodology for Rapid Determination of Chemical Oxygen Demand*, Griffith University, 2004
- Kamat, P.V., *Photochemistry on Nonreactive and Reactive (Semiconductor) Surface*. *Chem. Rev.*, 93, 1993, 267-300
- Kim, Y.C., et.al., *Relationship Between Theoretical Oxygen Demand and Photocatalytic Chemical Oxygen Demand for Specific Classes of Organic Chemicals*. *Analyst* 125: 1915-1918, 2000.
- Lee, K.H. et. al. *Evaluation of Chemical Oxygen Demand (COD) Based on Coulometric Determination of Electrochemical Oxygen Demand (EOD) Using Surface Oxidized Copper Electrode*. *Analytica Chimica Acta*, 1999, 398, 161-171
- Lee, K.H. et.al. *Chemical Oxygen Demand Sensor Employing A Thin Layer Electrochemical Cell*, *Analytica Chimica Acta*, 1999, 386, 211-220

- Lee, K.H. et.al. *Disposable Chemical Oxygen Demand Sensor Using a Microfabricated Clark-Type Oxygen Electrode with a TiO<sub>2</sub> Suspension Solution*, *Electroanalysis*, 2000, 12, 1334-1338
- Linsebigler, A.L, Guangquan, L. and Yates, J.T., *Photocatalysis on TiO<sub>2</sub> Surface: Principles, Mechanisms, and Selected Results*, *Chem. Rev.*, 95, 1995, 735-758
- Matthews, R.W., *Photooxidation of Organic Impurities in Water Using Thin Films of Titanium Dioxide*, *J. Phys.Chem.*, 91, 1987, 3328-3333.
- Mills, A., and Le Hunte, S., *An Overview of Semiconductor Photocatalysis*, *J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry*, 108, 1997, 1-35.
- Morrison, S.R., *Electrochemistry at Semiconductor and Oxidized Metal Electrodes*, Plenum Press, New York, 1980
- Muris, *Pengembangan Sensor COD Berbasis Fotoelektrokatalisis Evaluasi Respon Terhadap Beberapa Senyawa Organik*. Depok, Universitas Indonesia, 2009.
- Nurdin,M., *Pengembangan Sistem Sensor Chemical Oxygen Demand Berbasis Elektrokatalisis Menggunakan Elektroda Berlapis Partikel Titanium Dioksida Berukuran Nano*. Depok, Universitas Indonesia, 2008.
- Parala, H., et.al., *Synthesis of Nano-scale TiO<sub>2</sub> Particles by a Nonhydrolytic Approach*, *J. Mat. Chem.*, 2002, 12,1625-1627.
- Pleskov, Y.V., and Gurevich, Y.Y., *Semiconductor Photoelectrochemistry*, Consultants Bureau, New York, 1986
- Reynoso, S.V.C., et.al., *Preparation and Characterization of SnO<sub>2</sub>-F/TiO<sub>2</sub> Photoconductive Film by Film Spray Pyrolysis*. UNESP: Brazil.ICAM, 2009.
- Rossler-Fromme, R., Scholz, F., and Fesenius, *A Solid Composite Electrode For The Determination of The Electrochemical Oxygen Demand of Aqueous Samples*, *J. Anal. Chem.*, 1996, 356, 197-201
- Saptiama, Indra., *Pengembangan Sistem Sensor Chemical Oxygen Demand Berbasis Fotoelektrokatalis : Optimalisasi Respon Arus Cahaya Terhadap Beberapa Senyawa Organik* . Universitas Indonesia, 2008

- Serpone, N., and Pelizzeti, E., *Photocatalysis, Fundamentals and Applications*, John Wiley & Sons, New York, 1989
- Supriyono, *Pengembangan COD (Chemical Oxygen Demand) Probe Berbasis Fotoelektrokatalisis*. Depok: Universitas Indonesia, 2007.
- Terzian, R and Serpon, N., *Heterogeneous Photocatalyzed Oxidation of Cresote Components: Mineralization of Xylenols by Illuminated TiO<sub>2</sub> in Oxigenated Aqueous Media*, J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry., 89, 1998, 163-175.
- Thangaraju, B., *Structural and Electrical Studies on Highly Conducting Spray Deposited Fluorine and Antimony Doped SnO<sub>2</sub> Thin Films From SnCl<sub>2</sub> Precursor*, Thin Solid Films 402 (2002) 71–78
- Zhang S., Jiang, D., and Zhao, H., *Development of Chemical Oxigen Demand On –Line Monitoring System Based on A Photoelectrochemical Degradation Principle*. ACS, 2006
- Zhang S., Lihong Li and Huijun Zhao, *A Portable Photoelectrochemical Probe for Rapid Determination of Chemical Oxygen Demand in Wastewaters*, Environment Science Technology, 2009.
- Zhao, H., et.al., *Development of A Direct Photoelectrochemical Method for Determination of Chemical Oxygen Demand*, Anal. Chem. 2004, 76, 155-160

### Lampiran 1. Hasil Perhitungan Ukuran Kristal dari Data XRD

Perhitungan Ukuran Partikel Kristal TiO<sub>2</sub> dengan Persamaan Scherrer

#### TiO<sub>2</sub> kalsinasi 550 °C

No.	Satuan	Simbol	Operasi	Hasil
1	Panjang gelombang sinar- X (Å)	$\lambda$	-	1.5406
2	Lebar puncak	B	-	0.8010
3	B dalam rad	B'	$B \pi/180$	0.0140
4	Puncak 2 $\theta$ acuan	a	-	25.3210
5	$\theta$ (rad)	c	$a \pi/360$	0.2209
6	Cos $\theta$	d	Cos c	0.9757
7	Ukuran Kristal (Å)	t	$(0,89 \lambda)/(B'd)$	100.5676
8	Ukuran Kristal (nm)	-	t/10	10.0568

#### TiO<sub>2</sub> pemanasan 200 °C

No.	Satuan	Simbol	Operasi	Hasil
1	Panjang gelombang sinar X (Å) (K $\alpha$ Cu)	$\lambda$	-	1.5406
2	Lebar puncak	B	-	0.7660
3	B dalam rad	B'	$B \pi/180$	0.0134
4	Puncak 2 $\theta$ acuan	a	-	25.4000
5	$\theta$ (rad)	c	$a \pi/360$	0.2215
6	Cos $\theta$	d	Cos c	0.9756
7	Ukuran Kristal (Å)	t	$(0,89 \lambda)/(B'd)$	105.1790
8	Ukuran Kristal (nm)	-	t/10	10.5179

#### Degussa P25

No.	Satuan	Simbol	Operasi	Hasil
1	Panjang gelombang sinar X (Å)	$\lambda$	-	1.5406
2	Lebar puncak	B	-	0.4310
3	B dalam rad	B'	$B \pi/180$	0.0075
4	Puncak 2 $\theta$ acuan	a	-	25.5000
5	$\theta$ (rad)	c	$a \pi/360$	0.2224
6	Cos $\theta$	d	Cos c	0.9754
7	Ukuran Kristal (Å)	t	$(0,89 \lambda)/(B'd)$	186.9675
8	Ukuran Kristal (nm)	-	t/10	18.6967

## Lampiran 2. Hasil Analisis Serbuk TiO<sub>2</sub> Menggunakan XRD

Peak Search Report (4 Peaks, Max P/N = 4.2)

[HENDRA-ulang.RD] TiO<sub>2</sub> KALSIN

(Kalsinasi 550 °C)

PEAK: 47-pts/Quartic Filter, Threshold=0.0, Cutoff=0.0%, BG=1/2.0, Peak-Top=Summit

2-Theta	d(A)	BG	Height	I%	Area	I%	FWHM
25.321	3.5145	4	73	100	3440	100	0.801
37.999	2.366	3	17	23.3	928	27	0.928
48.002	1.8937	2	22	30.1	1179	34.3	0.911
54.098	1.6938	3	14	19.2	1184	34.4	1.438

Peak Search Report (16 Peaks, Max P/N = 20.5)

[HENDRA-2.RD] DEGUSSA P25

PEAK: 37-pts/Parabolic Filter, Threshold=2.0, Cutoff=3.0%, BG=1/2.0, Peak-Top=Summit

2-Theta	d(A)	BG	Height	I%	Area	I%	FWHM	XS(A)
25.5	3.4902	74	1819	100	884.7	100	0.431	194
27.601	3.2292	62	443	24.4	135.1	15.3	0.301	288
36.261	2.4754	26	258	14.2	92.3	10.4	0.338	259
37.121	2.4199	34	182	10	128.1	14.5	0.735	115
38.02	2.3647	24	475	26.1	430.9	48.7	0.812	104
38.658	2.3272	22	227	12.5	249.2	28.2	1.033	82
41.421	2.1781	19	139	7.6	45.2	5.1	0.32	279
48.22	1.8857	18	698	38.4	394.2	44.6	0.493	180
54.16	1.692	25	438	24.1	408.9	46.2	0.842	107
55.26	1.6609	19	424	23.3	333.2	37.7	0.699	130
56.858	1.618	13	97	5.3	46.3	5.2	0.469	197
62.94	1.4755	14	326	17.9	262	29.6	0.714	132
69.061	1.3589	19	191	10.5	142.7	16.1	0.705	138
70.459	1.3353	12	162	8.9	137.2	15.5	0.777	126
75.26	1.2616	14	209	11.5	175.8	19.9	0.766	132
76.294	1.2471	9	126	6.9	81.1	9.2	0.589	174

Peak Search Report (9 Peaks, Max P/N = 5.6)

[HENDRA-2.RD] TiO<sub>2</sub> Drying

(Pemanasan 200 °C)

PEAK: 47-pts/Quartic Filter, Threshold=2.0, Cutoff=4.6%, BG=1/2.0, Peak-Top=Summit

2-Theta	d(A)	BG	Height	I%	Area	I%	FWHM
25.4	3.5037	9	136	100	6132	100	0.766
30.76	2.9043	4	16	11.8	769	12.5	0.817
37.82	2.3768	5	25	18.4	1757	28.7	1.195
47.98	1.8945	3	31	22.8	1783	29.1	0.978
48.179	1.8872	3	29	21.3	1804	29.4	1.058
53.742	1.7042	6	14	10.3	1378	22.5	1.673
55.26	1.661	6	17	12.5	1543	25.2	1.543
62.72	1.4801	4	14	10.3	857	14	1.041
74.901	1.2667	2	9	6.6	744	12.1	1.405

### Lampiran 3. Hasil Analisis Serbuk TiO<sub>2</sub> Menggunakan Software Pcpdfwin.

a) TiO<sub>2</sub> kalsinasi 550 °C

04-0477

TiO2	2θ	Int	h
Titanium Oxide	25.353	100	1
	36.882	9	1
	37.782	22	0
Anatase, syn	38.505	9	1
	48.074	33	2
Rad.: CuKα1 λ: 1.54050 Filter: Ni Beta d-sp: Diff.	53.918	21	1
Cut off: Int.: Diffract. I/Icor.:	55.112	19	2
Ref: Swanson, Talge, Private Communication, (1950)	62.070	4	2
	62.723	13	2
	68.591	5	1
	70.354	5	2
Sys.: Tetragonal S.G.: I4 <sub>1</sub> /amd (141)	75.089	10	2
a: 3.783 b: c: 9.51 A: C: 2.5139	76.078	3	3
α: β: γ: Z: 4 mp:	82.260	2	3
Ref: Ibid.	83.134	3	3
	90.253	3	
	95.171	3	3
	98.427	2	1
Dx: 3.899 Dm: SS/FOM: F <sub>25</sub> = 8(0.062 . 48)	107.519	4	3
	109.003	3	4
	113.908	2	3
	118.556	3	1

PSC: tI12. Mwt: 79.90. Volume[CD]: 136.10.



© 1998 JCPDS-International Centre for Diffraction Data. All rights reserved  
PCPDFWIN v. 2.01

b) TiO<sub>2</sub> pemanasan 200 °C

73-1764

TiO2	2θ	Int	h
Titanium Oxide	25.367	999*	1
	37.053	57	1
	37.909	180	0
Anatase, syn	38.667	66	1
Rad.: CuKα1 λ: 1.54060 Filter: d-sp: Calculated	48.158	230	2
Cut off: 17.7 Int.: Calculated I/Icor.: 4.89	54.051	140	1
Ref: Calculated from ICSD using POWD-12++, (1997)	55.204	135	2
Ref: Schossberger, F., Z. Kristallogr., Kristallgeom., Kristallphys., Kristallchem., 104, 358 (1942)	62.280	22	2
	62.867	98	2
	68.976	41	1
	70.479	45	2
Sys.: Tetragonal S.G.: I4 <sub>1</sub> /amd (141)	74.303	4	1
a: 3.776(2) b: c: 9.486(6) A: C: 2.5122	75.277	66	2
α: β: γ: Z: 4 mp:	76.247	18	3
Ref: Ibid.	81.028	3	0
	82.402	4	3
	82.927	31	2
	83.40	12	3

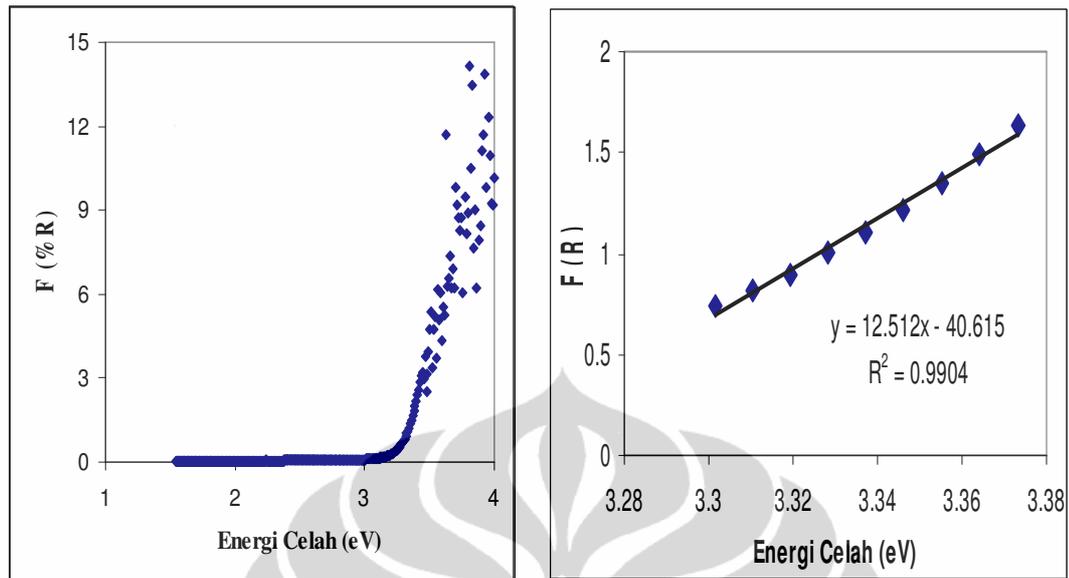
Dx: 3.924 Dm: ICSD #: 024276



© 1998 JCPDS-International Centre for Diffraction Data. All rights reserved  
PCPDFWIN v. 2.01



(lanjutan)



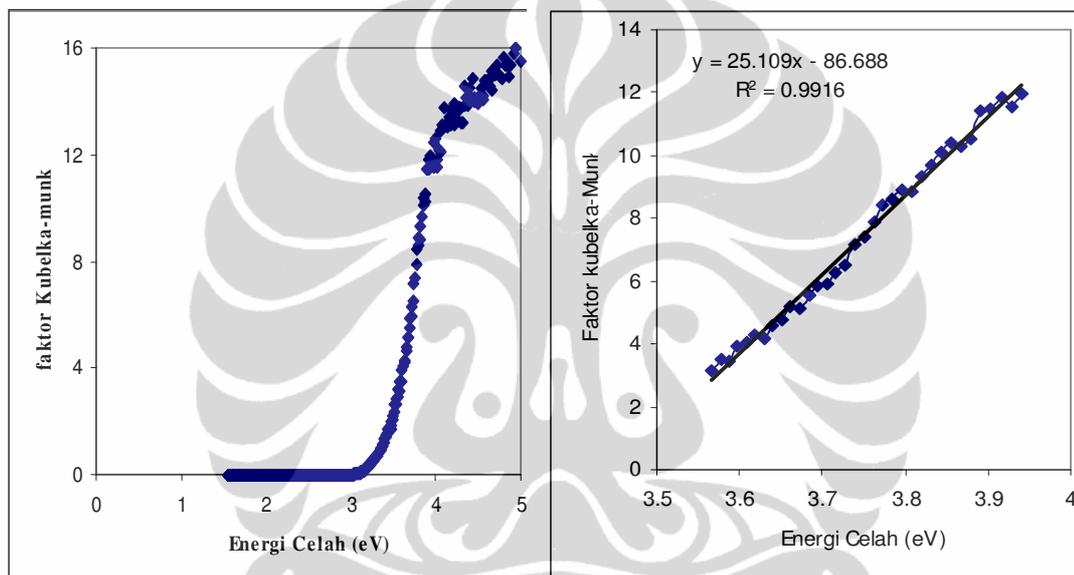
$$\begin{aligned} \text{Energi Celah (eV)} &= 40,615 / 12,512 \\ &= 3,24 \end{aligned}$$

## 2) Degussa P25

Panjang Gelombang (nm)	Reflektansi	Fungsi Reflektansi $(1-\%R)^2/2*\%R$	E.Celah $h\nu/\lambda$ (joule)	E. Celah (eV)	Fungsi Kubelka-Munk
200	3.532	13.17394539	9.945E-19	6.2070903	13.17395
201	3.662	12.67205113	9.896E-19	6.1762092	12.67205
202	2.838	16.63223087	9.847E-19	6.1456339	16.63223
203	3.207	14.60692992	9.798E-19	6.1153599	14.60693
204	2.82	16.74459645	9.75E-19	6.0853826	16.7446
205	3.447	13.52260199	9.702E-19	6.0556978	13.5226
206	2.916	16.16135641	9.655E-19	6.0263012	16.16136
207	2.945	15.99265369	9.609E-19	5.9971886	15.99265
208	2.942	16.00995133	9.563E-19	5.968356	16.00995
.....	.....	.....	.....	.....	.....
.....	.....	.....	.....	.....	.....
.....	.....	.....	.....	.....	.....
.....	.....	.....	.....	.....	.....
.....	.....	.....	.....	.....	.....
790	77.376	0.033075203	2.518E-19	1.5714153	0.033075
791	77.397	0.033004872	2.515E-19	1.5694286	0.033005
792	77.647	0.032174882	2.511E-19	1.567447	0.032175
793	77.586	0.032376163	2.508E-19	1.5654704	0.032376
794	77.73	0.031902284	2.505E-19	1.5634988	0.031902
795	77.765	0.031787772	2.502E-19	1.5615321	0.031788

(lanjutan)

Panjang Gelombang (nm)	Reflektansi	Fungsi Reflektansi $(1-\%R)^2/2*\%R$	E.Celah hv/lamda (joule)	E. Celah (eV)	Fungsi Kubelka-Munk
796	77.609	0.032300177	2.499E-19	1.5595704	0.0323
797	77.325	0.033246403	2.496E-19	1.5576136	0.033246
798	77.505	0.03264467	2.492E-19	1.5556617	0.032645
799	77.545	0.032511898	2.489E-19	1.5537147	0.032512
800	77.345	0.033179199	2.486E-19	1.5517726	0.033179



$$\begin{aligned} \text{Energi Celah (eV)} &= 86,688/25,109 \\ &= 3,42 \end{aligned}$$

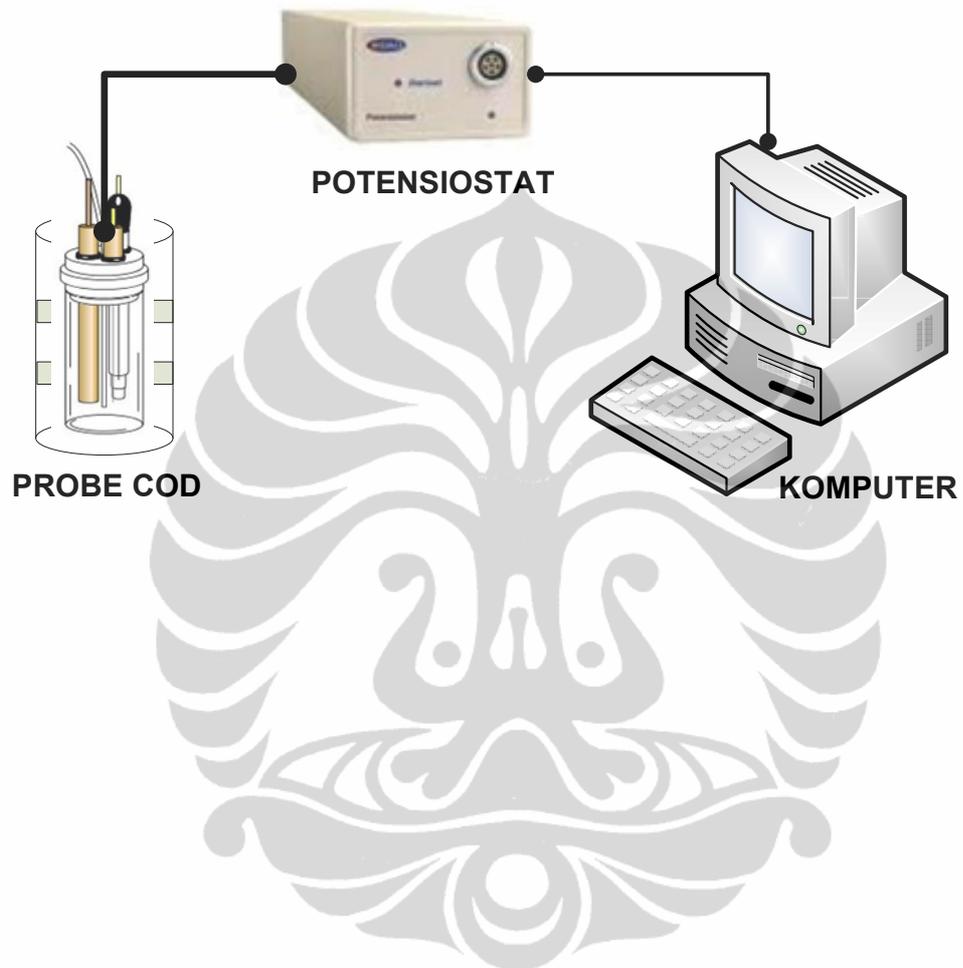
**Lampiran 5. Perhitungan Ukuran Partikel dan Tebal lapisan  
Film TiO<sub>2</sub> Berdasar Gambar SEM**

Sampel	Yang diukur	No	y0	y1	y1-y0 (pixel)	tebal (m)	tebal(nano)	rerata
<b>Plat A</b>	<b>Tebal</b>	bar skala	505	705	200	0.000001	1000	
<b>10 lapis</b>	<b>Film TiO<sub>2</sub></b>	1	607	743	136	0.00000068	680	513,00
		2	582	703	121	0.000000605	605	
		3	578	738	160	0.0000008	800	
		4	582	715	133	0.000000665	665	
		5	535	613	78	0.00000039	390	
		6	507	579	72	0.00000036	360	
		7	482	570	88	0.00000044	440	
		8	467	524	57	0.000000285	285	
		9	415	499	84	0.00000042	420	
		10	396	493	97	0.000000485	485	
<b>Tebal SnO<sub>2</sub>-F</b>		1	600	741	141	0.000000705	705	583,00
		2	580	704	124	0.00000062	620	
		3	554	673	119	0.000000595	595	
		4	543	639	96	0.00000048	480	
		5	519	622	103	0.000000515	515	
<b>Ukuran partikel 80KX</b>	bar skala	1	71	112	41	5.06173E-08	51	43,83
		2	202	232	30	3.7037E-08	37	
		3	286	313	27	3.33333E-08	33	
		4	425	475	50	6.17284E-08	62	
		5	600	633	33	4.07407E-08	41	
		6	730	763	33	4.07407E-08	41	
		7	245	275	30	3.7037E-08	37	
		8	15	49	34	4.19753E-08	42	
		9	660	688	28	3.45679E-08	35	
		10	759	808	49	6.04938E-08	60	
<b>Plat B</b>	<b>Tebal film</b>	bar skala	604	705	101	0.000001	1000	
<b>20 lapis</b>		1	484	626	142	1.40594E-06	1406	1216,83
		2	480	620	140	1.38614E-06	1386	
		3	477	610	133	1.31683E-06	1317	
		4	466	594	128	1.26733E-06	1267	
		5	472	587	115	1.13861E-06	1139	
		6	464	576	112	1.10891E-06	1109	
		7	457	566	109	1.07921E-06	1079	
		8	433	551	118	1.16832E-06	1168	
		9	427	543	116	1.14851E-06	1149	
		10	418	534	116	1.14851E-06	1149	

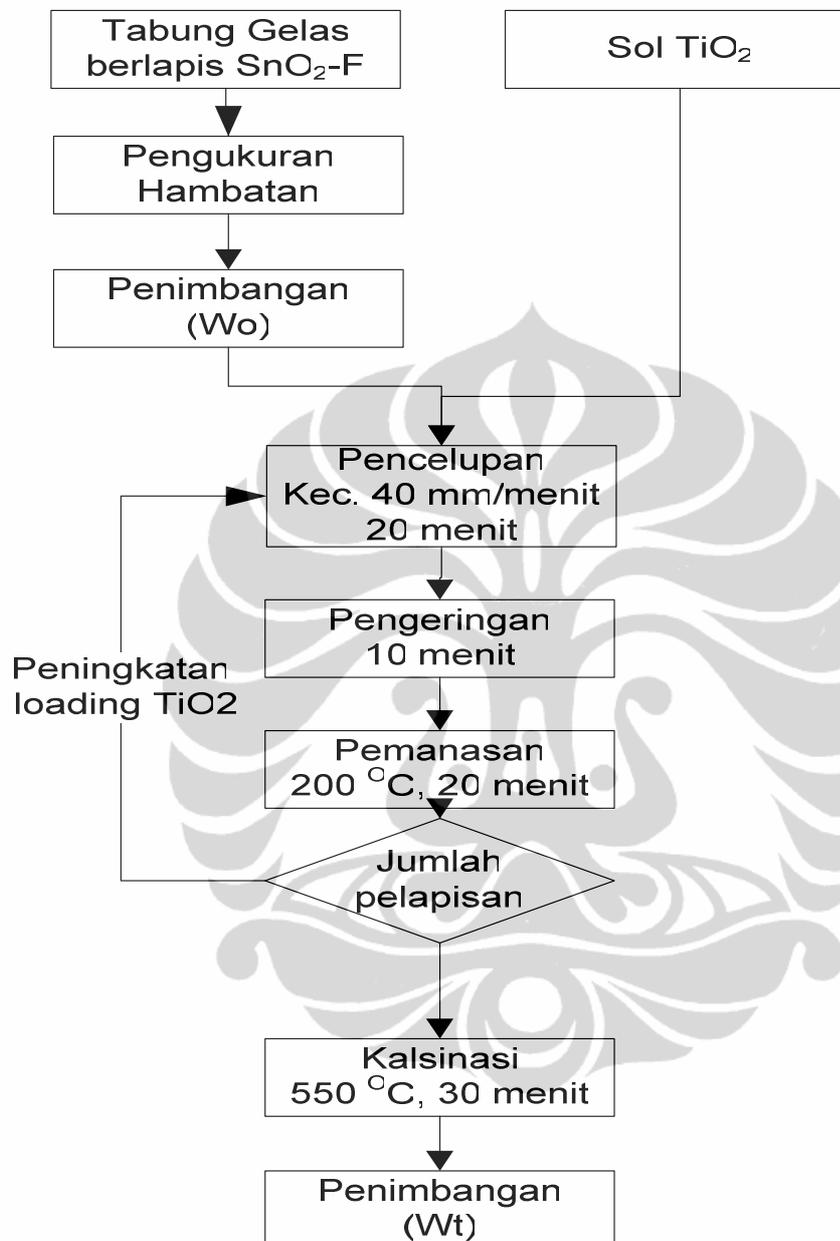
(lanjutan)

Sampel	Yang diukur	No	y0	y1	y1-y0 (pixel)	tebal (m)	tebal(nano)	rerata
	<b>Tebal</b>	1	542	699	157	1.55446E-06	1554	1571,
	<b>SnO<sub>2</sub>-F</b>	2	561	724	163	1.61386E-06	1614	
		3	572	735	163	1.61386E-06	1614	
		4	583	748	165	1.63366E-06	1634	
		5	593	758	165	1.63366E-06	1634	
		6	604	763	159	1.57426E-06	1574	
		7	628	772	144	1.42574E-06	1426	
		8	639	788	149	1.47525E-06	1475	
		9	613	771	158	1.56436E-06	1564	
		10	578	742	164	1.62376E-06	1624	
	<b>Ukuran partikel</b>	bar skala	545	705	160	0.0000002	200	
	<b>80kX</b>	1	1,053	1,123	70	8.75E-08	88	52.6
		2	552	578	26	3.25E-08	33	
		3	443	479	36	0.000000045	45	
		4	907	941	34	4.25E-08	43	
		5	1,138	1,163	25	3.125E-08	31	
		6	831	877	46	5.75E-08	58	
		7	282	346	64	0.00000008	80	
		8	316	360	44	0.000000055	55	
		9	76	102	26	3.25E-08	33	
		10	324	374	50	6.25E-08	63	

## Lampiran 6. Skema Sistem Sensor COD



**Lampiran 7. Diagram Alir Pelapisan TiO<sub>2</sub> pada Tabung Gelas dengan Metode *Dip Coating***



### Lampiran 8. Perhitungan Jumlah Photon

Intensitas lampu UV ( $I_0$ ) dengan intensitas  $I_0$  3 mW/cm<sup>2</sup> dengan panjang gelombang 370 nm

luas permukaan 9.42 cm<sup>2</sup>

$$\begin{aligned} P \text{ (daya)} &= \text{luas permukaan} \times I_0 \\ &= 9.42 \text{ cm}^2 \times 3 \text{ mW/cm}^2 \\ &= 28,26 \cdot 10^{-3} \text{ watt} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Jumlah mol foton /detik} &= P \cdot \lambda / 6,02 \cdot 10^{23} \cdot hc \\ &= 28,26 \cdot 10^{-3} \times 370 \cdot 10^{-9} / 6,02 \cdot 10^{23} \cdot 6,625 \cdot 10^{-34} \cdot 3 \cdot 10^8 \\ &= 978,43 \cdot 10^{-12} \text{ mol foton/detik} \\ &= 0,978 \cdot 10^{-9} \text{ mol foton/ detik} \end{aligned}$$

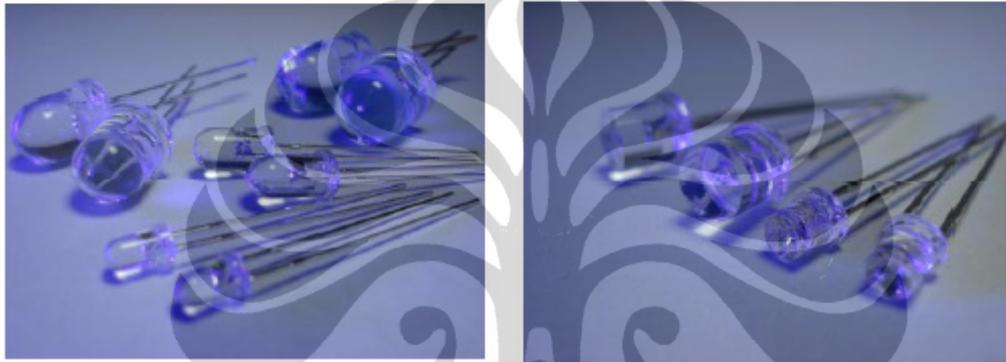
Jadi 1 lampu menyumbangkan foton setiap detiknya sebesar  $0,978 \cdot 10^{-8}$  mol foton. Intensitas maksimum yang digunakan adalah 8 lampu sehingga total menyumbangkan foton setiap detiknya ( $8 \times 0,978 \cdot 10^{-8}$ ) sebesar 4,89 nmol foton.

## Lampiran 9. Data Lampu UV LED

VioLED  
International Inc.

### UV LED LAMP - 370nm Series

#### Product Pictures.



#### Electro-Optical Characteristic Characteristics . (Ta=25°C)

Item	Symbol	Condition	Value			Unit
			Min.	Typ.	Max.	
Forward Voltage*1	VF	IF=20mA	3.2	-	4.2	V
Peak Wavelength*2	$\lambda_p$	IF=20mA	365	370	375	nm
Optical Power Output *3	PO	IF=20mA	2	-	4	mW
Reverse (Leakage) Current	IR	VR = 5V	<50			uA
Viewing Angle	2 $\theta$ 1/2	IF=20mA	15 / 20 / 30 /90			deg.

\*Note:

1. Forward voltage measurement allowance is  $\pm 0.2V$
2. Peak wavelength measurement allowance is  $\pm 2nm$
3. Optical output measurement allowance is  $\pm 10\%$

### Lampiran 10. Hasil Pengukuran Metode Dikromat dan Metode Fotoelektrokatalisis

- a) Perhitungan nilai COD dengan metoda dikromat menggunakan persamaan sebagai berikut :

$$\text{COD (mg O}_2\text{/L)} = (\text{Vb}-\text{Vs}) \times \text{N} \times 8000 \times \text{/Vsampel}$$

Keterangan :

Vb : Volume FAS untuk titrasi blanko (ml)

Vs : Volume FAS untuk titrasi sampel (ml)

N : Normalitas FAS

Vsampel = Volume sample (ml)

SS1	Vb	Vs	N	Vsampel	COD
1	13,4	12,4	0,018012	1,5	96,0614
2	13,4	12,5	0,018012	1,5	86,4553
Rata-rata					91,2584

SS2	Vb	Vs	N	Vsampel	COD
1	13,4	12,6	0,018012	1,5	76,84918
2	13,4	12,5	0,018012	1,5	86,45533
Rata-rata					81,6522

Metanol	Vb	Vs	N	Vsampel	COD
1	13,4	12,7	0,018012	1,5	67,2430
2	13,4	12,5	0,018012	1,5	86,4553
Rata-rata					76,8491

- b) Perhitungan nilai COD dengan metoda fotoelektrokatalisis menggunakan persamaan untuk metanol , sebagai berikut :

$$Y = 0,0001x + 0,0087$$

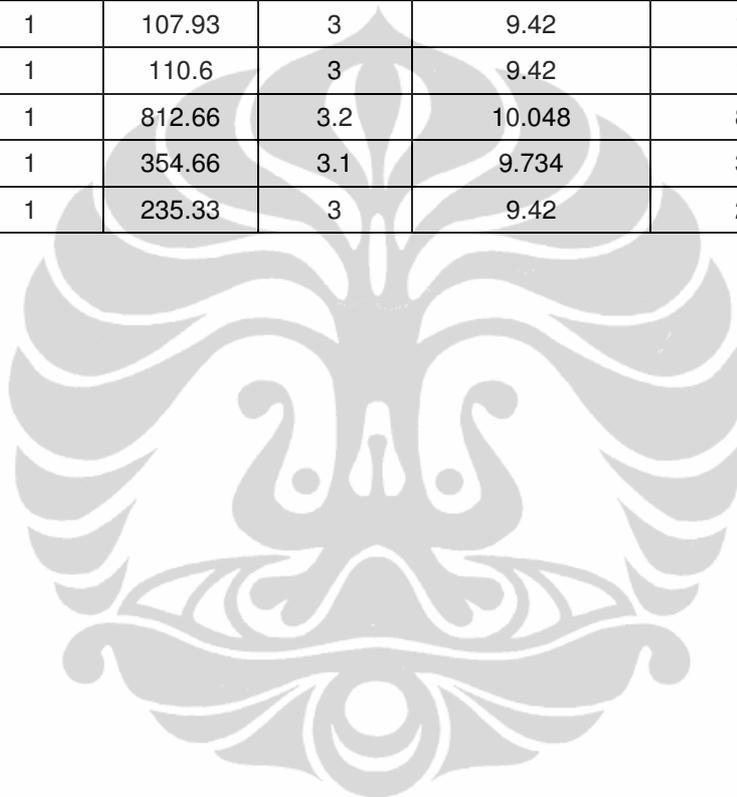
dimana Y adalah arus cahaya bersih (mA)

x adalah COD (mg/L O<sub>2</sub>).

Sampel	Arus Cahaya (uA)	Arus Elektrolit (uA)	Arus cahaya bersih (uA)	Arus cahaya bersih (mA)	COD
SS1	25,341	2,231	23,11	0,02311	144,10
SS2	21,121	2,231	18,89	0,01889	101,90
metanol	19,471	2,231	17,24	0,01742	87,25

**Lampiran 11. Perhitungan Hambatan per Luas Elektroda**

No Tabung	Diameter Tabung (cm)	Hambatan (ohm)	Panjang (cm)	Luas Permukaan(cm <sup>2</sup> )	Hambatan per Luas (ohm/cm <sup>2</sup> )
1	1	52.8	3	9.42	5.61
2	1	25.13	3	9.42	2.67
3	1	40.2	2.9	9.106	4.41
4	1	33	3	9.42	3.50
5	1	159.46	3	9.42	16.93
6	1	107.93	3	9.42	11.46
7	1	110.6	3	9.42	11.74
8	1	812.66	3.2	10.048	80.88
9	1	354.66	3.1	9.734	36.44
10	1	235.33	3	9.42	24.98

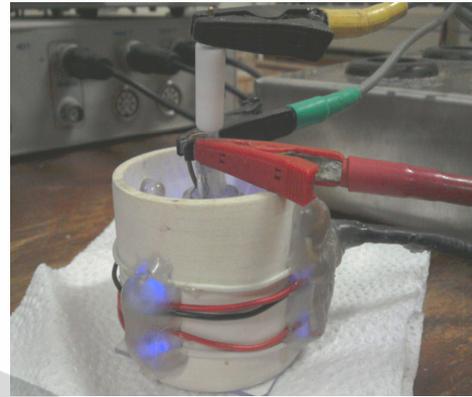


**Lampiran 12. Foto Reaktor COD Metode Dikromat Disederhanakan**

### Lampiran 13. Foto Probe COD dan Elektroda Kerja Tabung Gelas



Probe COD saat LED UV nyala, kondisi ruangan gelap



Tata letak sambungan elektroda-elektroda



Elektroda kerja berbagai jumlah pelapisan



Elektroda kerja tabung 10 (25x lapis)

**Lampiran 14. Foto Reaktor UV LED**