



**UNIVERSITAS INDONESIA**

**PENGEMBANGAN SISTEM SENSOR *CHEMICAL OXYGEN*  
DEMAND BERBASIS FOTOELEKTROKATALISIS:  
PENGUNAAN SISTEM BATCH DAN PEMANFAATAN  
STANDAR ADISI**

**SKRIPSI**

**Diajukan sebagai salah satu syarat untuk memperoleh gelar sarjana sains**

**FITRI AMALIA  
0706263126**

**FAKULTAS MATEMATIKA DAN ILMU PENGETAHUAN ALAM  
PROGRAM STUDI KIMIA  
DEPOK  
JULI 2011**

## PERNYATAAN ORISINALITAS

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

Nama	: Fitri Amalia
NPM	: 0706263126
Tanda Tangan	: 
Tanggal	: 15 Juli 2011

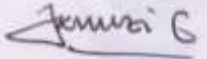
## HALAMAN PENGESAHAN

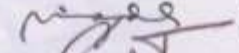
Skripsi ini diajukan oleh


Nama : Fitri Amalia  
NPM : 0706263126  
Program Studi : Kimia  
Judul Skripsi : Pengembangan Sistem Sensor *Chemical Oxygen Demand* Berbasis Fotoelektrokatalis: Penggunaan Sistem Batch dan Pemanfaatan Standar Adisi


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


### DEWAN PENGUJI

Pembimbing : Dr. Jarnuzi Gunlazuardi (  )

Pembimbing : Dr. Ivandini Tribidasari A. (  )

Penguji : Prof. Dr. Endang Asijati W., M.Sc. (  )

Penguji : Dr. Yuni Krisyuningsih Krisnandi (  )

Penguji : Drs. Riswiyanto, M.Si. (  )

Ditetapkan di : Depok  
Tanggal : Juli 2011

## 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 ucapkan kepada orang-orang tercinta yang sangat berarti bagi penulis;

1. Kepada orang tua dan saudara-saudara penulis yang telah berkorban begitu besar serta selalu memberikan motivasi, dukungan dan doa.
2. Kepada Bpk Jarnuzi Gunlazuardi dan Ibu Ivandini Tribidasari selaku dosen pembimbing penelitian yang telah begitu banyak memberikan arahan dan dorongan semangat.
3. Kepada Bpk Riwandi Sihombing selaku pembimbing akademis yang senantiasa memberikan semangat dan bimbingan akademis .
4. Kepada Bpk Ridla Bakri selaku ketua Departemen Kimia FMIPA UI dan Ibu Tresye Utari selaku koordinator penelitian yang telah memberikan kesempatan dan bantuan dalam penelitian.
5. Kepada seluruh dosen Departemen kimia FMIPA UI yang tidak hanya memberikan begitu banyak ilmu yang bermanfaat, tetapi juga telah menjadi sumber inspirasi yang berarti bagi penulis.
6. Kepada Bpk Hedi Surahman yang telah banyak menyediakan waktu untuk berdiskusi dan memberikan ide serta saran, selama penelitian berlangsung hingga selesainya penyusunan skripsi ini.
7. Kepada Hani, Kak Nadiroh, Mbak Sofi, Kak Destya, Bpk Antoni dan Bpk holid selaku teman satu bimbingan yang selalu berbagi informasi dan kerja-samanya selama penelitian.
8. Kepada Yuliga, Sisil, Manah, Ika dan seluruh rekan seperjuangan kimia 2007 yang selalu bersama baik suka maupun duka dan selalu kompak.

9. Kepada Gisha dan Rosa yang selalu menyemangati. Hanya mimpi dan keyakinan yang membuat manusia berbeda dengan makhluk lain.
  10. Kepada Sherly, Dante, Kak Shabrina, Evi, Ina, Zetri, Kak Atin, Kak Asri, Kak Temmy, Kak Nani, Kak Novi, Bu Indri, Bu Nana, dan seluruh rekan penelitian di lantai 3 dan 4.
  11. Kepada Kak Atika, Putri, Aini, Zetry, Savitri, Ika N., Prita, dan Imas yang selalu memani liqo.
  12. Kepada Mila, Sarah, Kak Wieke, Kak Meirna, Kak Hilman, Cimet, Wanda, Santi, Wisnu, Fandi, Ruth, Anton dan seluruh rekan di Koran Kampus, UI Update dan Broadcast Academy yang selalu bersama mencari berita.
  13. Kepada Vidi, Mei, Ovi, Malysa, Intan, Dian, Nindya, Adi dan rekan-rekan OKK UI. *Fight 'till the end.*
  14. Kepada Sonia, Erska, Anggra, Eta, Mega, Nesti, Tia, Devi.
  15. Kepada rekan-rekan kimia angkatan 2005, 2006, 2008, 2009 yang tidak bisa disebutkan satu persatu semoga kompak selalu dalam rangkaian keluarga besar kimia UI.
  16. Kepada semua pihak yang tidak bisa disebutkan namanya yang telah membantu dan memberikan dukungan serta semangat kepada penulis.
- Pada akhirnya penulis berharap skripsi dapat bermanfaat bagi kemajuan ilmu pengetahuan. Amin.

Depok, Juli 2011

Penulis

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

---

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

Nama : Fitri Amalia  
NPM : 0706263126  
Program Studi : Kimia  
Departemen : Kimia  
Fakultas : Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam  
Jenis karya : Skripsi

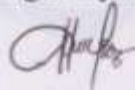
demi pengembangan ilmu pengetahuan, menyetujui untuk memberikan kepada Universitas Indonesia Hak Bebas Royalti Noneksklusif (*Non-exclusive Royalty Free Right*) atas karya ilmiah saya yang berjudul :

Pengembangan Sistem Sensor *Chemical Oxygen Demand* Berbasis Fotoelektrokatalis : Penggunaan Sistem Batch dan Pemanfaatan Standar Adisi

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 : Juli 2011  
Yang menyatakan



( Fitri Amalia )

## ABSTRAK

Nama : Fitri Amalia  
Program Studi : Kimia  
Judul : Pengembangan Sistem *Sensor Chemical Oxygen Demand (COD)*  
Berbasis Fotoelektrokatalis : Penggunaan Sistem Batch dan  
Pemanfaatan Standar Adisi

Penelitian ini merupakan bagian dari pengembangan metode baru dalam penentuan nilai COD berbasis fotoelektrokatalisis. Proses fotoelektrokatalisis tersebut dikembangkan sebagai alternatif untuk menggantikan metode penentuan nilai COD konvensional yang rumit dan kurang ramah lingkungan. Penentuan nilai COD berbasis fotoelektrokatalisis ini dilakukan dengan menggunakan titanium dioksida foto anoda yang berfungsi sebagai pembangkit oksidator, menggantikan peran dikromat pada metode konvensional. Dalam proses fotoelektrokatalisis, terjadi reaksi oksidasi senyawa organik pada permukaan  $TiO_2$ . Terjadinya reaksi tersebut dapat diamati dengan munculnya arus cahaya selama proses pengukuran. Arus cahaya tersebut berkorelasi dengan banyaknya jumlah oksigen yang dibutuhkan untuk mengoksidasi zat organik dalam air. Oleh karena itu arus cahaya dapat digunakan untuk menentukan nilai COD dalam sampel air yang diukur. Dalam penelitian ini dilakukan uji COD berbasis fotoelektrokatalisis terhadap sampel tiruan dan sampel lingkungan. Dalam proses penentuan tersebut diterapkan metode standar adisi agar pengaruh matrik sampel dapat dikurangi dan untuk menguji pengaruh zat kimia yang digunakan sebagai senyawa standar. Hasil penelitian menunjukkan bahwa metode standar adisi dapat digunakan untuk pengukuran sampel tiruan, baik saat menggunakan larutan standar dari senyawa yang sama maupun saat menggunakan larutan standar dari senyawa berbeda yang menghasilkan hasil yang tidak berbeda. Hasil uji terhadap sampel lingkungan yang sebenarnya dengan metode tersebut, memberikan hasil yang tidak berbeda secara signifikan dengan nilai COD yang ditentukan secara konvensional.

Kata Kunci : fotoelektrokatalis, COD, arus cahaya, metode standar adisi  
xiv+40 halaman: 32 gambar ; 6 tabel  
Daftar Pustaka : 19 (1987-2010)



## ABSTRACT

Name : Fitri Amalia  
Program Study : Chemistry  
Title : Development Of Chemical Oxygen Demand Sensor System  
Based on Photoelectrocatalysis : Utilization of Batch System and  
Standar Addition Method

This research is part of the development of new method in the determination of COD values based on photoelectrocatalysis. The newly developed Photoelectrochemical Chemical Oxygen Demand (PECOD) can be used as an alternative method to replace the conventional method which is complicated and not environmental friendly. The PECOD was employing titanium dioxide photo anode, as an oxidant generator replacing potassium dichromate in conventional method. In the photoelectrocatalysis process, organic compound oxidation reaction occurs at the  $\text{TiO}_2$  surface. The occurred reaction can be monitored as emergence photocurrent during the process. The photocurrents have a correlation with the number of required amount of oxygen to oxidized organic compounds in the water. Thus, the COD value can be easily derived from the observed photocurrent. In this research, the mentioned PECOD was examined to determine COD value of the synthetic sample and environmental sample as well. The standard addition was employed, in order to reduce the matrix effect and effect of the organic chemical that was being chosen as a standard compound. The results indicated that a good agreement were obtained for all synthetic samples, whether by using exactly same or different compound as a standard compound. In addition, the COD values that were determined by proposed PECOD method and conventional methods showed no significant different both for synthetic and environmental samples.

Key Words : Photoelectrocatalysis, COD, photocurrent, standard addition method

xiv+40page : 32 pictures ; 6 tables

Bibliography : 19 (1987-2010)



## 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 DAN TABEL .....	xi
DAFTAR LAMPIRAN .....	xiv
<b>1. PENDAHULUAN</b> .....	<b>1</b>
1.1 Latar belakang.....	1
1.2 Perumusan masalah.....	4
1.3 Tujuan penelitian.....	4
1.4 Ruang lingkup penelitian.....	4
1.5 Hipotesis.....	5
<b>2. TINJAUAN PUSTAKA</b> .....	<b>6</b>
2.1 Semikonduktor.....	6
2.2 Semikonduktor TiO <sub>2</sub> .....	6
2.3 Mekanisme reaksi fotokatalitik semikonduktor TiO <sub>2</sub> .....	7
2.4 Mekanisme degradasi fotokatalitik senyawa organik.....	9
2.5 Preparasi fotokatalitik TiO <sub>2</sub> .....	10
2.6 Fotoelektrokatalis.....	10
2.7 Fotoelektrokatalis pada senyawa organik.....	11
2.8 Metode standard untuk penentuan COD.....	11
2.9 Metode fotoelektrokatalis untuk menentukan nilai COD.....	12
2.10Metode Standar Adisi.....	14
2.11Senyawa Uji .....	15
2.11.1 Glukosa.....	15
2.11.2 Asam oksalat.....	16
2.11.3 KHP.....	16
2.11.4 Asam benzoat.....	16
<b>3. METODE PENELITIAN</b> .....	<b>18</b>
3.1 Lokasi.....	18
3.2 Bahan.....	18
3.2 Peralatan.....	19
3.3 Prosedur Kerja.....	19
3.3.1 Sintesis TiO <sub>2</sub> dengan metode sol-gel .....	19
3.3.2 Preparasi <i>Inner Wall Conductive Glass</i> (IWCGT).....	19
3.3.3 Immobilisasi TiO <sub>2</sub> .....	19
3.3.4 Preparasi reaktor UV .....	20

3.3.5	Pembuatan probe <i>Chemical Oxygen Demand</i> .....	19
3.3.6	Pembuatan Larutan Uji.....	21
3.3.7	Pengukuran dengan photocurrent.....	24
3.4.8	Penentuan COD dengan metode standard.....	24
<b>4.</b>	<b>PEMBAHASAN</b>	
4.1	Preparasi lapisan tipis SnOF.....	25
4.2	Cara menentukan arus bersih ( $I_{net}$ ).....	26
4.3	Respon arus cahaya pada berbagai senyawa.....	26
4.3.1	Glukosa.....	27
4.3.2	Asam oksalat.....	30
4.3.3	KHP.....	32
4.3.4	Asam benzoat.....	34
4.4	Respon arus cahaya dalam metode standar adisi pada sampel tiruan.....	36
4.4.1	Respon arus cahaya dalam metode standar adisi dengan menggunakan zat yang sama untuk sampel tiruan dan larutan standar.....	36
4.4.2	Respon arus cahaya dalam metode standar adisi dengan menggunakan zat yang berbeda untuk sampel tiruan dan larutan standar.....	40
4.4.3	Respon arus cahaya dalam metode standar adisi dengan menggunakan zat campuran untuk sampel tiruan dan larutan standar.....	41
4.5	Respon sensor COD terhadap seluruh senyawa uji.....	43
4.6	Perbandingan pengukuran COD dengan metode fotoelektrokatalisis dan metode standar terhadap sampel lingkungan.....	44
<b>5.</b>	<b>KESIMPULAN DAN SARAN</b>	
5.1	Kesimpulan.....	47
5.2	Saran.....	47
	<b>DAFTAR PUSTAKA</b> .....	48
	<b>LAMPIRAN</b> .....	50

## DAFTAR GAMBAR

Gambar 2.1	Celah energi energi dari beberapa fotokatalis.....	7
Gambar 2.2	Struktur Kristal TiO <sub>2</sub> .....	7
Gambar 2.3	Arus cahaya pada sistem fotoelektrokatalis.....	13
Gambar 2.4	Struktur glukosa.....	15
Gambar 2.5	Struktur asam oksalat.....	15
Gambar 2.6	Struktur KHP.....	16
Gambar 2.7	Struktur asam benzoat.....	16
Gambar 3.1	Probe COD sensor.....	20
Gambar 4.1	Hasil arus cahaya dari larutan blanko (0,1 M NaNO <sub>3</sub> ) dan larutan yang mengandung elektrolit beserta asam oksalat Uji aktivasi TiO <sub>2</sub> .....	26
Gambar 4.2	Respon elektrokatalitik.....	27
Gambar 4.3	Respon <i>Multi Pulse Amperometry</i> pada glukosa.....	28
Gambar 4.4	(A) Kecenderungan kenaikan arus cahaya <i>steady state</i> ( $i_{st}$ ) seiring dengan kenaikan konsentrasi glukosa (B) Linieritas arus cahaya <i>steady state</i> ( $i_{st}$ ) terhadap konsentrasi glukosa pada rentang konsentrasi 1-200 ppm.....	29
Gambar 4.5	(A) Kecenderungan kenaikan arus cahaya bersih ( $i_{net}$ ) seiring dengan kenaikan konsentrasi glukosa (B) Linieritas arus cahaya bersih ( $i_{net}$ ) terhadap konsentrasi glukosa pada rentang konsentrasi 1-200 ppm.....	30
Gambar 4.6	Respon <i>Multi Pulse Amperometry</i> pada asam oksalat.....	31
Gambar 4.7	(A) Kecenderungan kenaikan arus cahaya <i>steady state</i> ( $i_{st}$ ) seiring dengan kenaikan konsentrasi asam oksalat (B) Linieritas arus cahaya <i>steady state</i> ( $i_{st}$ ) terhadap konsentrasi asam oksalat.....	31
Gambar 4.8	(A) Kecenderungan kenaikan arus cahaya bersih ( $i_{net}$ ) seiring dengan kenaikan konsentrasi asam oksalat (B) Linieritas arus cahaya bersih ( $i_{net}$ ) terhadap konsentrasi asam oksalat.....	32
Gambar 4.9	Respon <i>Multi Pulse Amperometry</i> pada KHP.....	33
Gambar 4.10	(A) Kecenderungan kenaikan arus cahaya <i>steady state</i> ( $i_{st}$ ) seiring dengan kenaikan konsentrasi KHP (B) Linieritas arus cahaya <i>steady state</i> ( $i_{st}$ ) terhadap konsentrasi KHP.....	33
Gambar 4.11	(A) Kecenderungan kenaikan arus cahaya bersih ( $i_{net}$ ) seiring dengan kenaikan konsentrasi KHP (B) Linieritas arus cahaya bersih ( $i_{net}$ ) terhadap konsentrasi KHP.....	34
Gambar 4.12	Respon <i>Multi Pulse Amperometry</i> pada asam benzoat....	35

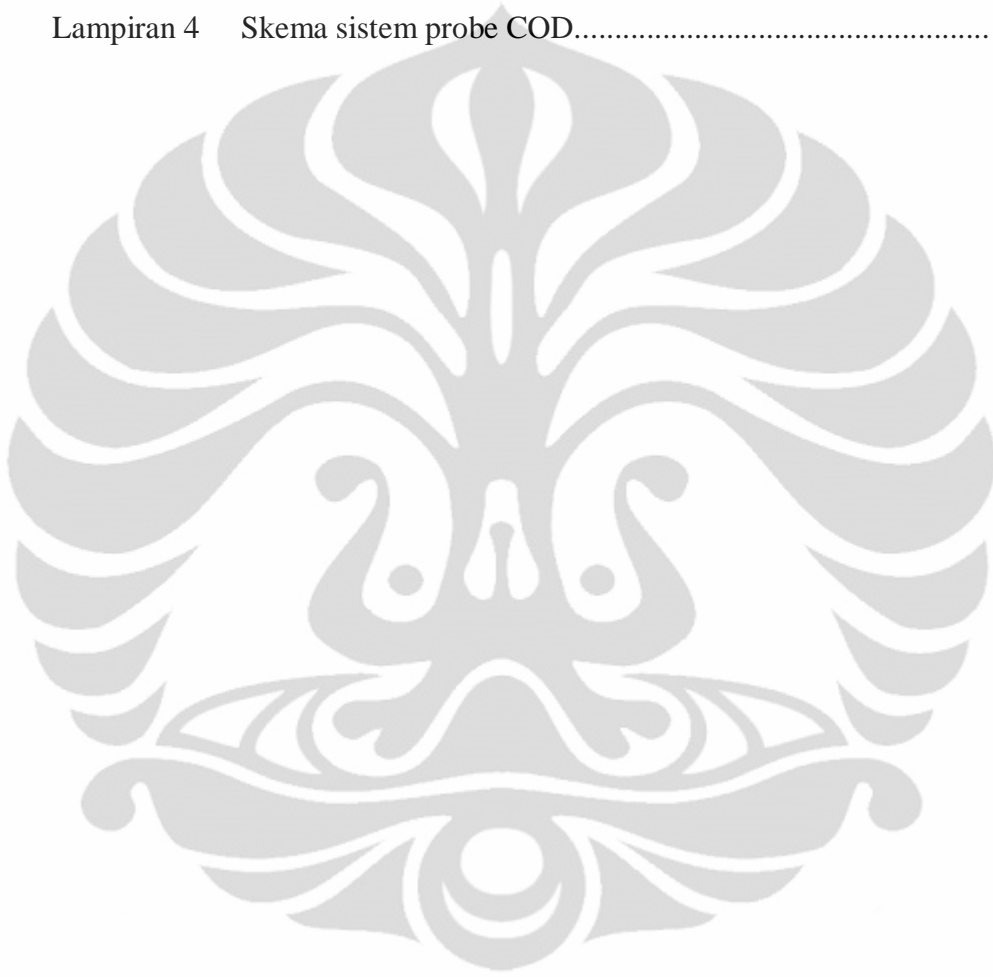
Gambar 4.13	(A) Kecenderungan kenaikan arus cahaya <i>steady state</i> ( $i_{st}$ ) seiring dengan kenaikan konsentrasi asam benzoat (B) Linieritas arus cahaya <i>steady state</i> ( $i_{st}$ ) terhadap konsentrasi asam benzoat.....	35
Gambar 4.14	(A) Kecenderungan kenaikan arus cahaya bersih ( $i_{net}$ ) seiring dengan kenaikan konsentrasi asam benzoat (B) Linieritas arus cahaya bersih ( $i_{net}$ ) terhadap konsentrasi asam benzoat.....	35
Gambar 4.15	(A) Respon <i>Multi Pulse Amperometry</i> dalam metode standar adisi pada sampel tiruan dan larutan standar analit yang mengandung glukosa (B) Linieritas arus cahaya bersih ( $i_{net}$ ) dalam metode standar adisi terhadap sampel tiruan dan larutan standar analit yang mengandung glukosa.....	37
Gambar 4.16	Linieritas arus cahaya bersih ( $i_{net}$ ) dalam metode standar adisi terhadap sampel tiruan yang mengandung 50 ppm asam oksalat dan larutan standar analit yang mengandung 100 ppm asam oksalat.....	38
Gambar 4.17	Linieritas arus cahaya bersih ( $i_{net}$ ) dalam metode standar adisi terhadap sampel tiruan yang mengandung 10 ppm KHP dan larutan standar analit yang mengandung 100 ppm KHP.....	38
Gambar 4.18	Linieritas arus cahaya bersih ( $i_{net}$ ) dalam metode standar adisi terhadap sampel tiruan yang mengandung 50 ppm asam benzoat dan larutan standar analit yang mengandung 100 ppm asam benzoat.....	39
Gambar 4.19	Linieritas arus cahaya bersih ( $i_{net}$ ) dalam metode standar adisi terhadap sampel tiruan yang mengandung 50 ppm glukosa dan larutan standar analit yang mengandung 100 ppm asam oksalat.....	40
Gambar 4.20	Linieritas arus cahaya bersih ( $i_{net}$ ) dalam metode standar adisi terhadap sampel tiruan yang mengandung 10 ppm KHP dan larutan standar analit yang mengandung 100 ppm glukosa.....	40
Gambar 4.21	Linieritas arus cahaya bersih ( $i_{net}$ ) dalam metode standar adisi terhadap sampel tiruan yang mengandung senyawa campuran dan larutan standar analit berupa larutan 100 ppm glukosa.....	42
Gambar 4.22	Linieritas arus cahaya bersih ( $i_{net}$ ) dalam metode standar adisi terhadap sampel tiruan berupa larutan 100 ppm glukosa dan larutan standar analit yang mengandung senyawa campuran.....	42
Gambar 4.23	Respon senyawa uji dibandingkan konsentrasi ekuivalen ( $C_{eq}$ ) terhadap $i_{net}$ .....	44
Gambar 4.24	Hubungan antara [COD] teoritis dengan [COD] percobaan pada sampel tiruan.....	45

## DAFTAR TABEL

Tabel 4.1	Respon <i>steady state</i> arus cahaya glukosa.....	29
Tabel 4.2	Respon arus cahaya dalam metode standar adisi pada sampel tiruan dan larutan standar analit yang mengandung glukosa.....	37
Tabel 4.3	Perbandingan konsentrasi sampel tiruan teoritis dengan percobaan pada metode standar adisi untuk sampel tiruan dan larutan standar analit dari senyawa yang sama.....	39
Tabel 4.4	Perbandingan konsentrasi sampel tiruan teoritis dengan percobaan pada metode standar adisi untuk sampel tiruan dan larutan standar analit dari senyawa yang berbeda.....	41
Tabel 4.5	Perbandingan konsentrasi sampel tiruan teoritis dengan percobaan pada metode standar adisi untuk sampel tiruan dan larutan standar analit dari senyawa campuran	43
Tabel 4.6	Perbandingan hasil analisis sampel lingkungan antara metode standar dengan metode fotoelektrokatalisis.....	46

## DAFTAR LAMPIRAN

Lampiran 1	Diagram alir penelitian.....	50
Lampiran 2	Diagram alir pembuatan lapis tipis TiO <sub>2</sub> .....	51
Lampiran 3	Preparasi probe COD.....	52
Lampiran 4	Skema sistem probe COD.....	53



# BAB 1

## PENDAHULUAN

### 1.1 Latar Belakang Masalah

Air merupakan sumber kehidupan di muka bumi yang dibutuhkan oleh semua makhluk hidup. Oleh karena itu, dibutuhkan air yang berkualitas untuk dapat memenuhi kebutuhan makhluk hidup. Namun, aktivitas manusia saat ini menyebabkan pencemaran air sehingga mengurangi kualitas air.

Pencemaran air salah satunya disebabkan oleh banyaknya kandungan zat organik dalam air. Kandungan zat organik dalam air dapat ditentukan dengan mengukur kebutuhan oksigen kimiawi dalam air yang digunakan untuk mendegradasi zat organik. Metode pengukuran kebutuhan oksigen dalam air yang dilakukan saat ini adalah dengan penentuan COD (*Chemical Oxygen Demand*) dan BOD (*Biological Oxygen Demand*). COD merupakan jumlah oksigen yang diperlukan untuk mengoksidasi zat-zat organik yang terkandung dalam air dengan menggunakan pereaksi kimia, dikromat, sebagai oksidatornya. Sedangkan BOD merupakan jumlah oksigen yang dibutuhkan oleh mikroorganisme untuk mengoksidasi zat-zat organik dalam air (Alearts & Santika, 1987).

Penentuan COD lebih disukai dibandingkan penentuan BOD karena penentuan COD lebih akurat dan lebih cepat. Penentuan COD konvensional dilakukan dengan dua metode, yaitu metode dikromat dan metode permanganat. Perbedaan kedua metode tersebut terletak pada oksidator yang digunakannya. Namun dalam prosesnya, metode dikromat menghasilkan data yang lebih akurat dan *reproducible* karena daya oksidasinya yang kuat, sehingga metode dikromat lebih banyak digunakan dalam penentuan COD dan telah dijadikan metode standar oleh APHA (*American Public Health Association*) dan EPA (*Environmental Protection Agency*). Tetapi metode dikromat memiliki beberapa kekurangan, diantaranya penggunaan pereaksi yang mahal ( $\text{Ag}_2\text{SO}_4$ ), kondisi eksperimen yang rumit dan membahayakan (menggunakan  $\text{H}_2\text{SO}_4$  dan suhu tinggi), penggunaan pereaksi dengan toksisitas tinggi ( $\text{Hg(II)}$  dan  $\text{Cr(VI)}$ ) dan sulitnya metode untuk diotomatisasi.



Untuk mengatasi keterbatasan dalam penentuan COD dengan metode konvensional, telah dilakukan beberapa usaha, diantaranya dengan mengoptimalkan metode konvensional sehingga lebih sederhana dan mencari metode baru dalam penentuan COD. Penentuan COD dengan metode baru secara elektrokimia dan kombinasi metode elektrokimia dan fotokatalisis lebih menarik perhatian karena lebih sederhana, cepat dan mudah diautomatisasikan.

Beberapa penelitian yang pernah dilakukan dalam pengembangan penentuan COD secara elektrokimia, antara lain oleh Karube, dkk (*Analytica Chimica Acta*, 1999). Karube menggunakan sel elektrokimia dengan anoda tembaga yang telah dilapisi tembaga oksida untuk beberapa senyawa organik seperti karbohidrat dan asam amino. Namun, hasilnya masih kurang memuaskan dibandingkan metode konvensional. Hal tersebut terjadi karena beberapa hal, yaitu adanya sinyal oksidasi air yang cukup besar sehingga menutupi sinyal oksidasi senyawa organik, ketidakmungkinan untuk menggunakan elektroda inert yang normal dan daya oksidasi elektroda yang terbatas oleh daya oksidasi elektrokatalis.

Selanjutnya, Karube mengembangkan metode penentuan COD berbasis oksidasi fotokatalisis dengan menggunakan  $\text{TiO}_2$  sebagai oksidator menggantikan  $\text{Cr(IV)}$ . Nilai COD didapat dengan mengamati konsentrasi oksigen pada permukaan elektroda yang menurun akibat reaksi fotokatalitik. Sinyal dari sensor oksigen yang berupa arus akan sebanding dengan kadar oksigen terlarut. Namun, metode tersebut masih memiliki kendala karena rendahnya sensitivitas dan total zat organik yang terdegradasi.

Selanjutnya dikembangkan metode penentuan COD berbasis fotoelektrokatalisis yang disebut PECOD (*Photoelectrochemical Oxygen Demand*) yang dilakukan oleh Jiang (2004). Jiang menggunakan lapis tipis  $\text{TiO}_2$  pada substrat ITO (*Indium Tin Oxide, a conducting glass*) sebagai elektroda kerja dan diamati dengan metode Linier Sweep Voltametry. Nilai COD didapat dengan menggunakan persamaan Faraday dimana terdapat hubungan antara muatan dengan konsentrasi zat. Apabila muatan hasil pengukuran diketahui maka konsentrasi oksigen yang dibutuhkan dalam reaksi senyawa organik dapat

ditentukan. Namun, metode tersebut masih memiliki kekurangan karena nilai kelinierannya yang rendah, yaitu sebesar 0-100 mg/L O<sub>2</sub>.

Disisi lain, Supriyono, dkk (Supriyono, 2007) dan Nurdin, dkk (Nurdin, 2008) juga telah mengembangkan metode penentuan COD yang mirip dengan yang dilaporkan Jiang, dkk, namun dengan desain alat yang berbeda. Desain tersebut memungkinkan penyinaran tanpa harus melalui badan larutan. Dengan cara tersebut sinyal arus cahaya tidak akan terpengaruh oleh material atau spesi pengganggu jalannya sinar yang terdapat dalam contoh yang diukur (misalnya, partikel tersuspensi, spesi pengasorbsi sinar UV, dll). Hasil penelitian Supriyono dan Nurdin ternyata menghasilkan respon linier yang lebih besar, yaitu 0-200 mg/L O<sub>2</sub>. Namun, penelitian Supriyono dan Nurdin baru terbatas pada beberapa zat organik, seperti glukosa, KHP dan metanol. Selanjutnya, M. Basit F., (Basit, 2008) melanjutkannya dengan mencobanya pada jenis bahan kimia lain, yakni kelompok senyawa yang biasa digunakan sebagai surfaktan. Semua penelitian mereka tersebut menggunakan ITO sebagai penyangga film TiO<sub>2</sub>-nya yang harganya cukup mahal.

Selanjutnya, Muris (Muris, 2009) mengganti ITO dengan SnO-doping F sebagai substrat penghantar yang dilapiskan pada tabung gelas (*Inner Wall Conductive Glass Tube atau IWCGT*) dan diuji pada beberapa senyawa, seperti karbohidrat dan protein. Kemudian, Indra (Indra, 2010) melanjutkan penelitian tersebut dengan mencari keadaan optimal terhadap intensitas lampu UV, bias potensial, tingkat pelapisan TiO<sub>2</sub> dan pengaruh pH. Pada penelitian ini, dilakukan penentuan COD dengan menggunakan TiO<sub>2</sub> sebagai oksidator dan SnO-F sebagai substrat penghantar *IWCGT* dengan menggunakan sistem batch serta memanfaatkan metode standar adisi untuk menentukan nilai COD pada sampel. Pemanfaatan metode standar adisi dilakukan untuk meminimalisasikan pengaruh perbedaan matrik akibat perbedaan komposisi sampel.

## 1.2 Perumusan Masalah

Penelitian sebelumnya berhasil membuktikan bahwa penentuan COD dengan sistem fotoelektrokatalisis memberikan nilai COD tidak berbeda secara signifikan terhadap nilai COD yang diperoleh dengan metode konvensional.

Namun, penelitian tersebut baru dilakukan pada beberapa zat organik sintetis dan perlu diuji apakah metode pengukuran COD dengan sistem fotoelektrokatalisis dapat pula dilakukan pada sampel tiruan lain dan sampel lingkungan sebenarnya serta memberikan hasil yang tidak berbeda secara signifikan terhadap metode standar.

Karakter sampel dari limbah sebenarnya yang dapat mengandung bahan-bahan organik dengan variasi jenis dan konsentrasi, dan bahan-bahan kimia lainnya yang sangat bervariasi, akan memberikan gangguan pengukuran yang berbeda-beda saat pengukuran berbagai macam asal sampel. Dalam banyak metoda analisa, metode standar adisi dikenal sebagai salah satu metoda yang mampu dengan baik mengoreksi gangguan matrik atau variasi komposisi matrik sampel.

Pada penelitian ini diselidiki apakah pendekatan metoda standar adisi dapat dimanfaatkan untuk meminimalkan gangguan matrik sampel dalam pengelolaan pengambilan sinyal analitik penentuan COD secara fotoelektrokatalisis.

### **1.3 Tujuan Penelitian**

1. Mempelajari pembuatan lapisan tipis  $\text{TiO}_2$  pada tabung gelas dengan sistem batch dan penggunaannya sebagai sensor COD.
2. Mempelajari pemanfaatan metode standar adisi dalam pengukuran COD secara fotoelektrokatalisis.

### **1.4 Ruang Lingkup Penelitian**

Pada penelitian ini dipelajari penggunaan sistem batch dan pemanfaatan metode standar adisi untuk penentuan nilai COD secara fotoelektrokatalisis pada sistem *batch*. Pemanfaatan metode standar adisi dilakukan, baik terhadap sampel dan larutan standar dari senyawa yang sama maupun pada sampel dan larutan standar dari senyawa berbeda.

### 1.5 Hipotesis

Dalam contoh air sebenarnya, kandungan kimiawi (termasuk didalamnya kandungan zat organik) dapat sangat bervariasi. Hal yang perlu diselidiki dalam penentuan COD secara fotoelektrokatalitik adalah (a) senyawa apa yang sebaiknya digunakan sebagai larutan standar, saat penentuan berbagai macam sampel, (b) apakah cukup menggunakan satu jenis senyawa atau harus menggunakan larutan standar berisi campuran berbagai senyawa organik yang mendekati komposisi sampelnya. Oleh karena itu perlu diinvestigasi untuk dapat memperoleh jawaban dari pertanyaan-pertanyaan tersebut.

Hipotesis yang diajukan pada penelitian ini adalah dengan menggunakan metoda standar adisi dapat diperoleh nilai konsentrasi zat organik dan nilai COD yang tidak berbeda jauh pada saat digunakan standar senyawa yang tidak sama dengan senyawa atau seluruh senyawa organik yang terkandung dalam sampel.

Untuk menguji hipotesis diatas disiapkan seri contoh tiruan yang sederhana (baik berisi masing-masing senyawa maupun campurannya), lalu diukur nilai COD-nya secara fotoelektrokatalisis, memanfaatkan metoda standar adisi, dengan menggunakan larutan standar tertentu. Metode tersebut kemudian juga diuji untuk menentukan nilai COD contoh sebenarnya dan hasilnya dibandingkan dengan nilai COD yang diperoleh dari pengukuran menggunakan metode konvensional.

## BAB 2

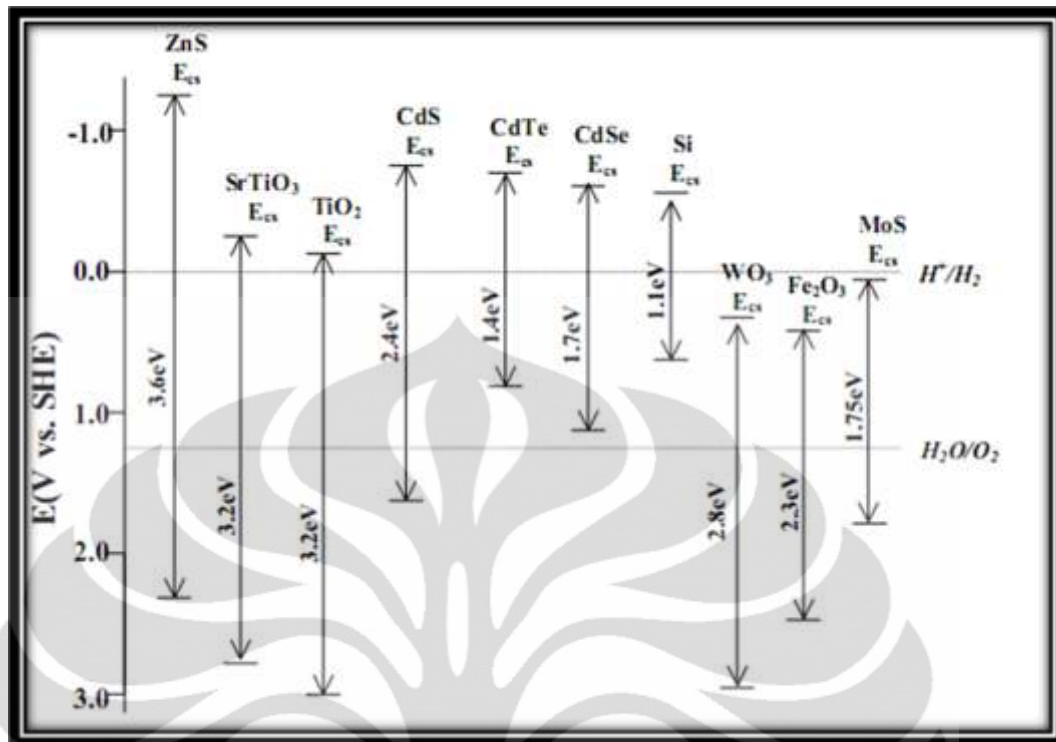
### TINJAUAN PUSTAKA

#### 2.1 Semikonduktor

Semikonduktor merupakan bahan yang memiliki celah energi ( $E_g$ ) antara 0,5-5 eV, yaitu beda energy antara posisi pita valensi dan pita konduksi. Bahan dengan energi celah sebesar itu, jika menerima foton dengan energy yang sesuai ( $\geq E_g$ ) maka elektron pada pita valensi akan tereksitasi ke pita konduksi. Elektron yang telah berada pada pita konduksi dapat bergerak bebas, sehingga bahan tersebut dapat menghantar listrik. Bahan dengan tanpa energi celah atau yang memiliki energi celah sangat kecil, yaitu kurang dari 0,5 eV, elektronnya akan dengan mudah pindah ke pita konduksi, sehingga bahan tersebut menghantar listrik (konduktor). Sedangkan bahan dengan energi celah di atas 5 eV, karena sulitnya electron berpindah ke pita konduksi, menyebabkan bahan tersebut tidak mampu menghantar arus listrik (isolator). Eksitasi elektron pada bahan semikonduktor memungkinkan terbentuknya *hole* positif. Umur *hole* pada bahan semikonduktor lebih panjang dibandingkan umur hole pada konduktor, karena semikonduktor memiliki band gap yang lebih luas daripada konduktor. Karena keberadaan hole tersebut maka semikonduktor dapat digunakan dalam proses fotokatalisis.

#### 2.2 Semikonduktor $\text{TiO}_2$

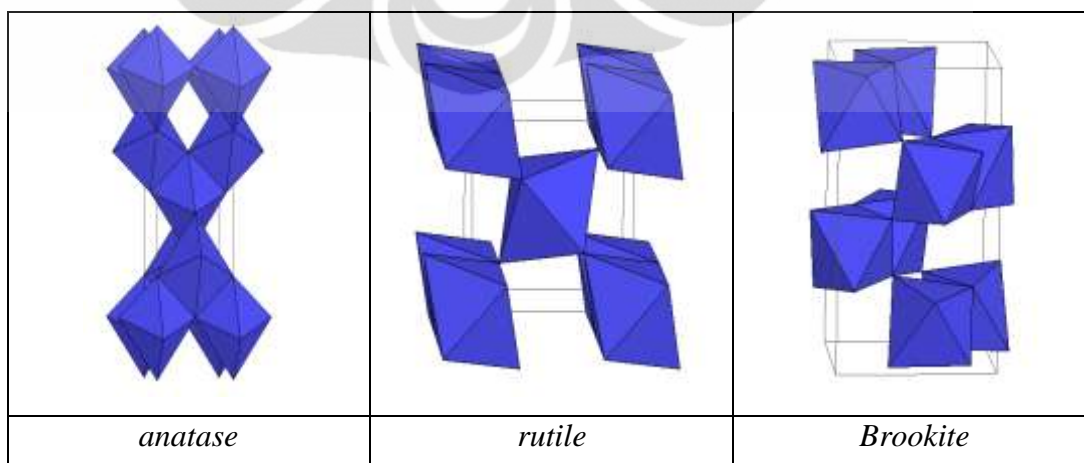
$\text{TiO}_2$  merupakan semikonduktor yang inert, stabil, murah dan banyak dimanfaatkan sebagai fotokatalis, memiliki  $E_g$  3,0 ~ 3,2 eV, sehingga dapat diaktifkan dengan sinar UV, dan mempunyai daya oksidasi tinggi ( 2,8 V *vs NHE*, pada pH=1).



[Sumber: Jiang, 2004]

**Gambar 2.1** Celah energi dari beberapa fotokatalis

TiO<sub>2</sub> mempunyai tiga macam struktur kristal, yaitu *anatase*, *rutile* dan *brookite*. *Brookite* merupakan kristal yang paling tidak stabil dan sulit dipreparasi, sehingga jarang digunakan sebagai fotokatalis. Struktur kristal TiO<sub>2</sub> yang paling sering digunakan sebagai fotokatalis adalah *anatase* karena luas permukaannya lebih besar dibandingkan *rutile* sehingga sisi aktif per unitnya menjadi lebih besar.



[sumber: ruby.colorado.edu]

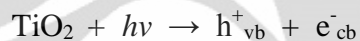
**Gambar 2.2** Struktur Kristal TiO<sub>2</sub>

### 2.3 Mekanisme reaksi fotokatalitik semikonduktor TiO<sub>2</sub>

Reaksi fotokatalitik merupakan reaksi katalisis yang dibantu dengan energi cahaya. Dalam penelitian ini digunakan TiO<sub>2</sub> yang merupakan suatu fotokatalis karena dapat menyerap energi foton pada daerah UV. Reaksi fotokatalitik secara umum terbagi dalam empat tahap, yaitu:

1. Reaksi pembentukan elektron konduksi dan hole valensi sebagai pembawa muatan ( $e^-_{cb}$ ,  $h^+_{vb}$ ) oleh foton.

Reaksi fotokatalitik dapat terjadi bila suatu semikonduktor menyerap energi yang sesuai atau lebih besar dari energi *band gap*, maka elektron-elektron pada pita valensi (Vb) akan tereksitasi ke pita konduksi (Cb). Karena elektron-elektron tersebut berpindah ke pita konduksi (Cb) maka meninggalkan hole pada pita valensi (Vb).



2. Penangkapan pembawa muatan

Selanjutnya hole yang terbentuk pada pita valensi akan terjebak dalam gugus titanol.



Sedangkan elektron yang berpindah ke pita konduksi akan terjebak pada permukaan metastabil.

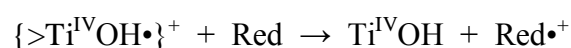


3. Rekombinasi pembawa muatan disertai pembebasan energi dalam bentuk panas



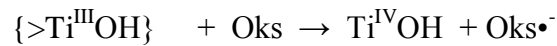
4. Transfer muatan antarmuka

Reaksi oksidasi oleh hole pada pita valensi





Reaksi reduksi oleh elektron pada pita konduksi



Keterangan:

$>\text{TiOH}$  : permukaan  $\text{TiO}_2$  dalam keadaan terhidrat

$e^-_{\text{cb}}$  : elektron pada pita konduksi

$h^+_{\text{vb}}$  : hole pada pita valensi

$\{>\text{Ti}^{\text{IV}}\text{OH}\}^+$  : hole yang terjebak di permukaan

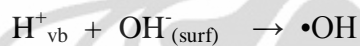
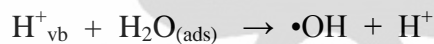
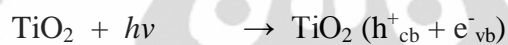
$\{>\text{Ti}^{\text{III}}\text{OH}\}$  : elektron pita konduksi yang terjebak di permukaan

Red : reduktor, donor elektron

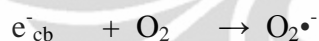
Oks : oksidator, akseptor elektron

#### 2.4 Mekanisme degradasi fotokatalitik senyawa organik dalam air

Reaksi degradasi senyawa organik dalam air dapat terjadi secara langsung oleh hole dan secara tidak langsung oleh radikal hidroksil ( $\bullet\text{OH}$ ). Radikal hidroksil ( $\bullet\text{OH}$ ) tersebut dihasilkan dari interaksi antara hole dengan air dan atau dengan ion hidroksil.



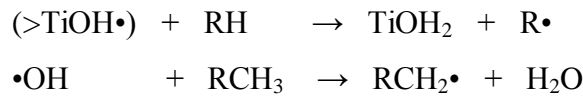
Radikal hidroksil juga dapat terbentuk melalui reaksi reduksi oksigen oleh elektron pada pita konduksi.



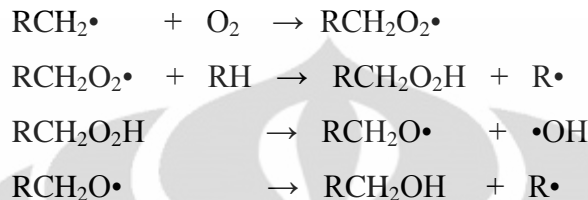
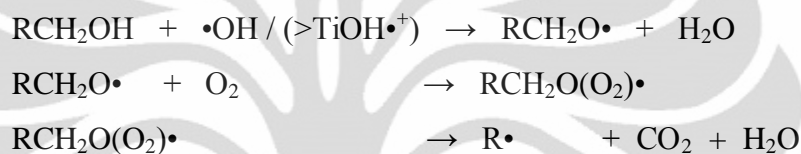
Degradasi fotokatalitik senyawa organik dapat terjadi karena hole yang terdapat pada pita valensi merupakan oksidator yang sangat kuat (+1,0 sampai +3,1 vs SHE) sehingga dapat mengoksidasi senyawa organik secara langsung. Sedangkan radikal hidroksil merupakan oksidator yang cukup kuat dan sangat reaktif menyerang senyawa-senyawa organik sehingga dapat terdegradasi menjadi  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_3$  dan ion-ion halida (bila senyawa organik tersebut mengandung atom-atom halida).

Mekanisme reaksi degradasi senyawa organik berlangsung sebanyak tiga tahap, yaitu:

## I. Tahap inisiasi



## II. Tahap propagasi

III. Tahap terminasi (pembentukan CO<sub>2</sub>)**2.5 Preparasi fotokatalis TiO<sub>2</sub>**

Metode sol-gel merupakan metode pengendapan hidrolitik dengan titanium alkoksida atau garam titanium sebagai prekursoranya. Keunggulan dari metode ini yaitu penggunaan peralatan yang sederhana, biaya yang murah dan mudah merubah sifat fisik dari TiO<sub>2</sub> yang diimmobilisasi. Immobilisasi TiO<sub>2</sub> sendiri dapat dilakukan pada berbagai macam substrat, baik substrat konduktif maupun substrat non-konduktif.

Ada beberapa cara untuk melapiskan TiO<sub>2</sub> pada substrat, salah satunya dengan metode *dip coating*. Pada metode *dip coating*, pelapisan TiO<sub>2</sub> dilakukan dengan mencelupkan substrat ke dalam koloid TiO<sub>2</sub> kemudian diambil dengan selang waktu beberapa menit. Ketebalan dipengaruhi oleh viskositas fluida, kerapatan dan tegangan permukaan (Indra, 2010).

**2.6 Fotoelektrokatalis**

Fotoelektrokatalisis adalah proses reaksi katalisis dengan bantuan foton dan tegangan elektron. Mekanisme fotoelektrokatalisis mirip dengan mekanisme fotokatalisis biasa, namun terdapat penambahan variabel elektrik (tegangan)

sehingga dapat digunakan untuk mengamati hubungan reaksi fotokatalitik dengan arus cahaya yang timbul.

Tegangan yang dihasilkan pada sistem fotokatalisis dengan energi potensial positif membuat elektron-elektron dapat ditangkap oleh elektroda kerja dan mengalir kembali ke counter electrode melalui rangkaian eksternal. Tegangan tersebut memicu oksidasi zat organik dan air pada elektroda kerja yang mengandung  $\text{TiO}_2$ . Selanjutnya elektron-elektron yang melewati rangkaian sel dapat ditentukan rapat arusnya dengan amperometer. Arus yang dihasilkan melalui proses fotokatalitik tersebut dinamakan arus cahaya (*photocurrent*).

## 2.7 Fotoelektrokatalis pada senyawa organik

Berdasarkan absorptivitas senyawa organik dan proses absorpsi pada permukaan  $\text{TiO}_2$ , senyawa organik dikelompokkan menjadi adsorbat lemah dan adsorbat kuat. Adsorbat lemah merupakan zat organik yang tertahan lemah pada permukaan  $\text{TiO}_2$ . Dengan perubahan potensial, adsorbat lemah akan memberikan nilai *photocurrent* yang naik secara linier kemudian bila sudah mencapai titik jenuhnya maka akan menjadi datar. Pada nilai *photocurrent* yang naik, seluruh reaksi fotokatalitik dikontrol oleh perpindahan elektron menuju lapisan *depletion layer*. Perpindahan tersebut terjadi karena adanya mekanisme transfer elektron pada *outer sphere*. Sedangkan pada titik jenuhnya, reaksi dikontrol oleh laju penangkapan *photohole* pada antarmukan. Adsorbat lemah merupakan penangkap hidroksil yang bagus, contohnya, yaitu glukosa, metanol dan fenol.

Adsorbat kuat merupakan zat organik yang dapat tertahan kuat pada permukaan  $\text{TiO}_2$ . Dengan perubahan potensial, adsorbat kuat akan memberikan nilai *photocurrent* yang naik secara linier hingga mencapai nilai maksimum kemudian turun. Nilai *photocurrent* yang naik berbanding lurus dengan naiknya konsentrasi substrat sedangkan nilai *photocurrent* yang turun berhubungan dengan penurunan laju penangkapan *photohole* yang kemungkinan diakibatkan oleh akumulasi molekul organik atau intermedietnya pada permukaan  $\text{TiO}_2$ . Interaksi antara permukaan  $\text{TiO}_2$  dengan adsorbat kuat cenderung membentuk kompleks permukaan sehingga terjadi mekanisme transfer elektron pada *inner sphere*.

Contoh dari adsorbat kuat, yaitu KHP, asam oksalat, asam salisilat dan asam malonat. (Hoffmann et al,1995)

## 2.8 Metode standar untuk penentuan COD

*Chemical Oxygen Demand* (COD) merupakan jumlah oksigen yang diperlukan untuk mengurai seluruh bahan organik yang terkandung dalam air. Selama ini pengukuran nilai COD dapat dilakukan dengan metode dikromat dan permanganat, namun lebih umum digunakan metode dikromat. Pada metode dikromat, senyawa organik dapat dioksidasi sekitar 95-100% dari nilai teoritisnya. Metode dikromat menggunakan kalium dikromat sebagai oksidatornya pada kondisi asam dan panas serta katalisator perak sulfat sehingga segala macam zat organik dapat dioksidasi baik yang sulit terurai maupun yang mudah terurai. Oleh karena itu, oksigen yang dibutuhkan setara dengan jumlah zat yang dioksidasi sebagai nilai COD.

## 2.9 Metode fotoelektrokatalis untuk penentuan COD

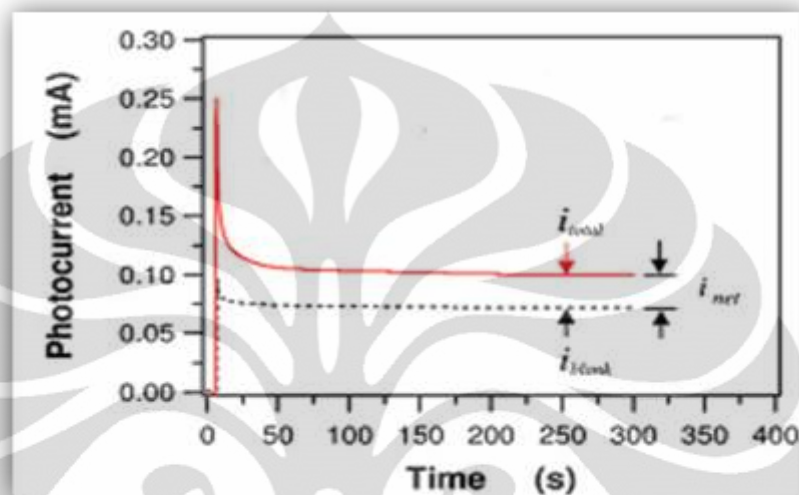
Pada metode fotoelektrokatalisis, peran dikromat sebagai oksidator digantikan oleh  $\text{TiO}_2$  sebagai fotokatalitis sehingga dapat memperkecil waktu degradasi dan memaksimalkan efisiensi degradasi. Hal ini terjadi karena penggunaan muatan dapat mengurangi faktor pengganggu pada larutan, seperti laju transfer massa di larutan dan pada proses antarmuka seperti adsorpsi.

Larutan blanko (air dan spesi elektrolit) memiliki nilai *photocurrent* atau arus cahaya ( $i_{\text{blanko}}$ ) yang kecil sebagai hasil oksidasi katalitik air. *Photocurrent* merupakan hasil dari banyaknya elektron yang mengalir setiap detik yang berhubungan langsung dengan konsentrasi zat yang didegradasi pada permukaan  $\text{TiO}_2$ , yang proporsional dengan konsentrasinya dalam larutan. Selanjutnya *photocurrent* akan turun ke arah steady state air. Dalam pengujian dengan senyawa organik, akan dihasilkan nilai *photocurrent* ( $i_{\text{tot}}$ ) yang lebih besar. Arus yang besar tersebut merupakan penambahan antara oksidasi senyawa organik dengan air. Dengan semakin banyaknya degradasi, maka konsentrasi senyawa organik akan semakin berkurang sehingga arus *photocurrent* juga akan berkurang.

Setelah seluruh senyawa organik terdegradasi sempurna, nilai *photocurrent* akan kembali ke arah steady state air.

Arus cahaya yang berasal dari degradasi senyawa organik ( $i_{net}$ ) merupakan selisih arus cahaya total ( $i_{tot}$ ) dengan arus cahaya dari larutan blanko ( $i_{blanko}$ )

$$i_{net} = i_{tot} - i_{blanko}$$



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

**Gambar 2.3** Arus cahaya pada sistem fotoelektrokatalis

Laju transfer massa pada keadaan *steady state* ( $dN/dt$ ) terhadap elektroda diketahui dengan:

$$dN/dt = D/\delta [C_b - C_s(x=0)] \quad (1)$$

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

Diasumsikan bahwa konsentrasi analit pada larutan bulk konstan sehingga konsentrasi molar analit pada larutan bulk jauh lebih besar dibandingkan konsentrasi analit pada permukaan elektroda sehingga persamaan menjadi :

$$\text{kecepatan} = \frac{D}{\delta} C_b \quad (2)$$

karena jumlah elektron yang ditransfer ( $n$ ) selama fotoelektrokimia konstan maka analit dan *net steady state photocurrent* ( $i_{\text{net}}$ ) dapat digunakan untuk mewakili kecepatan reaksi adalah

$$i_{\text{net}} = \frac{nFAD}{\delta} C_b \quad (3)$$

A: luas geometri elektroda

F: Tatapan Faraday = 96500 C/mol e<sup>-</sup>

n: Jumlah elektron yang ditransfer untuk mineralisasi sempurna senyawa organik

Persamaan (3) merupakan hubungan kuantitatif dari konsentrasi analit dengan *steady state photocurrent* ( $i_{\text{net}}$ ). Selanjutnya, konsentrasi analit dapat dikonversi menjadi nilai COD dengan persamaan

$$[\text{COD}] = 8000nC_b \quad (4)$$

sehingga persamaan (3) dapat dinyatakan sebagai

$$i_{\text{net}} = \frac{FAD}{\delta} \times \frac{1}{8000} [\text{COD}] \quad (5)$$

maka nilai COD akan sebanding dengan *net steady state fotocurrent* ( $i_{\text{net}}$ )

$$i_{\text{net}} \sim k [\text{COD}] \quad (6)$$

k: konstanta proporsional

## 2.10 Metode Standar Adisi

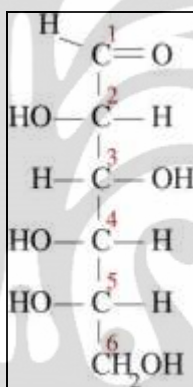
Kurva kalibrasi konvensional umumnya digunakan untuk mengetahui respon atau konsentrasi pada sampel dengan membandingkannya terhadap respon atau konsentrasi larutan standar. Namun, apabila terdapat faktor-faktor yang dapat mengubah atau menambah respon arus akibat keberadaan spesi lain selain analit dalam sampel, tetapi tidak terdapat dalam larutan standar, seperti perubahan pH, kekeruhan, akumulasi respon zat kimia yang mirip dengan analit dan gangguan kimia, maka penggunaan kurva kalibrasi menjadi tidak akurat. Salah satu cara untuk mengatasi masalah tersebut adalah menggunakan metode standar adisi.

Metode standar adisi digunakan untuk mengetahui respon atau konsentrasi dari sampel dengan membandingkannya terhadap satu set data standar yang telah diketahui respon atau konsentrasinya. Metode standar adisi dilakukan dengan cara menambahkan larutan standar dengan konsentrasi atau volume berbeda, pada

masing-masing larutan sampel yang berisi sejumlah volume yang sama dari suatu seri larutan contoh uji. Selanjutnya terhadap masing-masing contoh uji dari seri larutan uji tersebut dilakukan pengukuran arus cahaya. Dengan demikian respon arus cahaya yang timbul adalah akumulasi respon arus cahaya oleh zat kimia standard dan zat kimia yang sebelumnya telah berada dalam contoh uji. Dengan cara tersebut dapat diketahui respon atau konsentrasi sampel yang akurat karena matrik atau komposisi antara sampel dengan larutan standar telah sama.

## 2.11 Senyawa Uji

### 2.11.1 Glukosa



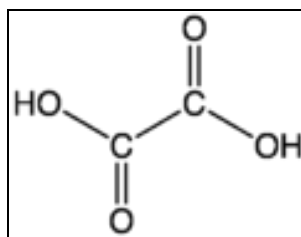
**Gambar 2.4** Struktur glukosa

Glukosa ( $C_6H_{12}O_6$ ) merupakan sejenis monosakarida yang bersifat reduktor dan tidak dapat dihirolisis menjadi senyawa lain yang lebih sederhana. Glukosa memiliki berat molekul 180,18 g/mol. Struktur glukosa terdiri dari enam atom karbon dimana pada salah satu atom karbon paling ujung merupakan gugus aldehid. Dari enam atom karbon tersebut, lima atom karbon glukosa dapat membentuk cincin yang umumnya disebut “cincin piranosa”.

Glukosa umumnya digunakan sebagai senyawa uji dalam studi fotoelektrokimia karena strukturnya yang sederhana dan merupakan penangkap hole yang baik (*hole scavenger*). Selain itu, glukosa digunakan sebagai salah satu senyawa model untuk menguji respon alat terhadap senyawa-senyawa adsorbat lemah.



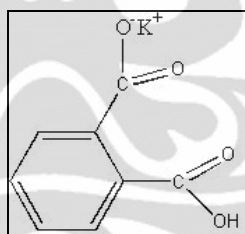
### 2.11.2 Asam Oksalat



**Gambar 2.5** Struktur asam oksalat

Asam oksalat ( $C_2H_2O_4$ ) atau asam etanadioat merupakan asam dikarboksilat paling sederhana dan merupakan asam organik yang relatif kuat. Asam oksalat memiliki berat molekul 90,03 g/mol dan berbentuk kristal putih. Asam oksalat banyak membentuk endapan yang tidak larut dengan ion logam, seperti dengan kalsium membentuk kalsium oksalat ( $CaOOC-COOCa$ ), salah satu komponen penyusun batu ginjal. Asam oksalat banyak ditemukan pada limbah pengolahan air, industri pemutihan kayu, industri farmasi dan tekstil.

### 2.11.3 KHP

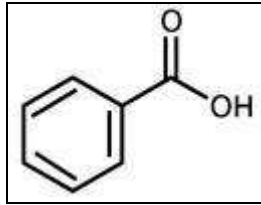


[Sumber: [www.csvrgs.k12.va.us](http://www.csvrgs.k12.va.us)]

**Gambar 2.6** Struktur KHP ( $C_8H_5KO_4$ )

KHP (Kalium Hidrogen Ptalat) memiliki berat molekul 204,22 g/mol dan berbentuk bubuk putih. KHP umumnya digunakan sebagai salah satu senyawa untuk proses standardisasi. KHP merupakan senyawa adsorbat kuat karena memiliki interaksi yang kuat terhadap permukaan  $TiO_2$  melalui adsorpsi sehingga dapat membentuk kompleks permukaan dan terjadi degradasi fotokatalitik melalui mekanisme transfer elektron *inner sphere*.

#### 2.11.4 Asam Benzoat



[Sumber: [www.drugs.com](http://www.drugs.com)]

**Gambar 2.7** Struktur asam benzoat

Asam benzoat ( $C_6H_5COOH$ ) merupakan asam karboksilat aromatik yang paling sederhana dengan berat molekul 122 g/mol. Asam benzoat berbentuk kristal putih yang larut dalam air. Asam benzoat umumnya digunakan sebagai bahan pengawet dalam makanan dan senyawa antimikroba karena dapat mencegah pertumbuhan khamir dan bakteri terutama untuk makanan yang telah dibuka dari kemasannya.

Asam benzoat merupakan senyawa adsorbat kuat karena memiliki interaksi yang kuat terhadap permukaan  $TiO_2$  melalui adsorpsi. Karena interaksinya yang kuat terhadap permukaan  $TiO_2$ , maka adsorbat kuat membentuk kompleks permukaan sehingga terjadi degradasi fotokatalitik melalui mekanisme transfer elektron *inner sphere*.

## BAB 3

### METODE PENELITIAN

#### 3.1 Lokasi

Penelitian dilakukan di Laboratium Penelitian Lt. 3, Departemen Kimia, FMIPA UI.

#### 3.2 Bahan

Bahan yang digunakan adalah:

- Titanium Tetra Isopropoksida (TTIP)
- Timah Klorida ( $\text{SnCl}_2$ )
- Asam klorida (HCl) pekat
- Asam fluorida (HF)
- Etanol
- Dietanol amin (DEA)
- Polietilen glikol (PEG)
- Natrium nitrat,  $\text{NaNO}_3$  1 M
- Glukosa
- Asam Oksalat
- Kalium Hydrogen Phtalat (KHP)
- Asam Benzoat
- Kalium kromat  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  1N
- Asam sulfat  $\text{H}_2\text{SO}_4$  20 %
- Merkuri sulfat,  $\text{HgSO}_4$
- Kalium Klorida, KCl 3.5 M
- Agar-agar
- Aquades
- Perak sulfat ( $\text{AgSO}_4$ )

### 3.3 Peralatan

Peralatan yang digunakan adalah labu ukur, gelas ukur, beaker glass, botol timbang, pipet ukur, pipet tetes, batang pengaduk, corong gelas, botol semprot, propipet (*bulb*), spatula, corong gelas, kabel listrik, kawat platina, plat tembaga.

Peralatan yang digunakan adalah sumber UV *blacklight*, probe COD, potensiostat dengan perangkat personal komputernya, neraca analitik, reaktor COD, furnace, oven, magnetic stirer dan stirer bar.

### 3.4 Prosedur Kerja

#### 3.4.1 Sintesis Koloid TiO<sub>2</sub> Metode Sol-Gel

Sol TiO<sub>2</sub> disiapkan dengan mencampurkan 35 ml etanol absolut dengan 2,4 ml DEA ke dalam beaker glass 100 ml, kemudian diaduk dengan bantuan *stirrer*. Selama proses pengadukan dimasukkan pula 7,5 ml TTIP dan pengadukan dilakukan selama 2 jam. Selanjutnya ditambahkan campuran etanol : air (4,5 ml : 0,5 ml). Terhadap campuran tersebut kemudian ditambahkan 2 gram PEG kemudian diaduk lagi selama 2 jam.

#### 3.4.2 Preparasi *Inner Wall Conductive Glass Tube* (IWCGT)

Preparasi dilakukan dengan melarutkan 16,920 gram SnCl<sub>2</sub> ke dalam 5 ml HCl pekat. Larutan kemudian ditambahkan 0,4 ml HF dan diencerkan dengan metanol hingga 2 ml. Selanjutnya 0,1 ml larutan diteteskan ke dasar tabung dan tabung dipanaskan pada suhu 400<sup>0</sup>C selama 1 jam. Setelah dingin, tabung dipotong setinggi 3 cm dari mulut tabung.

#### 3.4.3 Immobilisasi TiO<sub>2</sub>

IWCGT dicelupkan ke dalam koloid TiO<sub>2</sub> selama 2 menit dan dikeringkan pada suhu kamar selama 1 jam. Selanjutnya, IWCGT dipanaskan dalam tanur pada suhu 450<sup>0</sup>C selama 1 jam.

### 3.4.4 Preparasi Reaktor UV

Reaktor UV terbuat dari tabung kayu yang telah disisipkan dengan 4 lampu UV (@3mW).

### 3.4.5 Pembuatan Probe COD

Probe COD dibuat dengan menggunakan IWCGT yang telah dilapisi  $\text{TiO}_2$  dan disusun oleh tiga elektroda, yaitu:

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

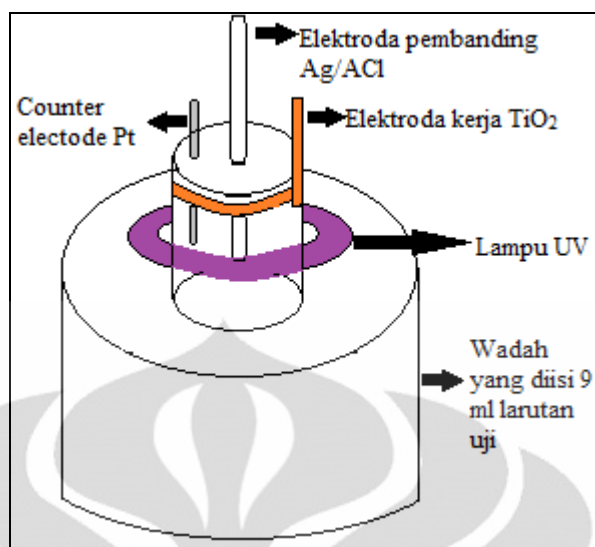
Elektroda kerja terbuat dari IWCGT yang telah dilapisi  $\text{TiO}_2$  pada bagian bawahnya. Sedangkan pada bagian atas yang tidak terlapisi  $\text{TiO}_2$  ditempelkan kawat tembaga dari kabel dengan menggunakan lem perak.

2. Elektroda counter Pt

Elektroda counter terbuat dari kawat platina berukuran 3x0,1 cm.

3. Elektroda referens Ag/AgCl

Jembatan garam untuk elektroda referens dibuat dengan mencampurkan 1 gram bubuk agar-agar dengan 7 gram KCl. Campuran kemudian diencerkan dengan aquades hingga volumenya mencapai 20 ml dan dipanaskan hingga mendidih. Membran agar-agar tersebut kemudian dimasukkan ke dalam pipa kaca berdiameter 3 mm setinggi 0,5 cm. Setelah kering dan melekat, pipa diisi dengan elektrolit KCl 3,5 M dan dipasang pada kuvet kuarsa dengan lem kaca. Kawat Ag/AgCl sudah tersedia pada potensiostat.



**Gambar 3.1** Probe COD sensor

### 3.4.6 Pembuatan Larutan Uji

Larutan induk  $\text{NaNO}_3$  0,1 M dibuat dengan menimbang 8,4990 gram  $\text{NaNO}_3$  ke dalam labu ukur 1000 ml. Larutan ini digunakan untuk menyiapkan seluruh larutan uji.

Larutan glukosa 1000 ppm dibuat dengan melarutkan 0,25 gram glukosa ke dalam labu 250 ml. Kemudian dipipet masing-masing 1, 1,5, 2, 2,5, 4, 5, 10, 15, 20 dan 25 ml ke dalam labu 50 ml sehingga didapatkan larutan uji 20, 30, 40, 50, 80, 100, 200, 300, 400 dan 500 ppm glukosa. Kemudian dari larutan glukosa 50 ppm dipipet masing-masing 1, 2, 5 dan 10 ml ke dalam labu 50 ml sehingga didapatkan larutan uji 1, 2, 5 dan 10 ppm glukosa.

Larutan asam oksalat 1000 ppm dibuat dengan mengencerkan 0,25 gram asam oksalat ke dalam labu 250 ml. Kemudian dipipet masing-masing 1, 1,5, 2, 2,5, 4, 5, 10, 15, 20 dan 25 ml ke dalam labu 50 ml sehingga didapatkan larutan uji 20, 30, 40, 50, 80, 100, 200, 300, 400 dan 500 ppm asam oksalat. Kemudian dari larutan glukosa 50 ppm dipipet masing-masing 1, 2, 5 dan 10 ml ke dalam labu 50 ml sehingga didapatkan larutan uji 1, 2, 5 dan 10 ppm asam oksalat.

Larutan KHP 1000 ppm dibuat dengan mengencerkan 0,25 gram KHP ke dalam labu 250 ml. Kemudian dipipet masing-masing 1, 1,5, 2, 2,5, 4, 5, 10, 15, 20 dan 25 ml ke dalam labu 50 ml sehingga didapatkan larutan uji 20, 30, 40,

50, 80, 100, 200, 300, 400 dan 500 ppm KHP. Kemudian dari larutan glukosa 50 ppm dipipet masing-masing 1, 2, 5 dan 10 ml ke dalam labu 50 ml sehingga didapatkan larutan uji 1, 2, 5 dan 10 ppm KHP.

Larutan asam benzoat 1000 ppm dibuat dengan mengencerkan 0,25 gram asam benzoat ke dalam labu 250 ml. Kemudian dipipet masing-masing 1, 1,5, 2, 2,5, 4, 5, 10, 15, 20 dan 25 ml ke dalam labu 50 ml sehingga didapatkan larutan uji 20, 30, 40, 50, 80, 100, 200, 300, 400 dan 500 ppm asam benzoat. Kemudian dari larutan asam benzoat 50 ppm dipipet masing-masing 1, 2, 5 dan 10 ml ke dalam labu 50 ml sehingga didapatkan larutan uji 1, 2, 5 dan 10 ppm asam benzoat.

Larutan uji standar adisi dengan sampel tiruan glukosa dan larutan standar glukosa dibuat dengan menambahkan masing-masing 10 ml larutan sampel tiruan berupa larutan glukosa 50 ppm ke dalam labu ukur 25 ml. Kemudian ditambahkan secara berurutan masing-masing 0, 2,5, 5, 7,5, 10 dan 12,5 ml larutan standar berupa larutan glukosa 100 ppm ke dalam labu ukur yang sama dan diencerkan hingga tanda batas.

Larutan uji standar adisi dengan sampel tiruan asam oksalat dibuat dengan menambahkan masing-masing 10 ml larutan sampel tiruan berupa larutan asam oksalat 50 ppm ke dalam labu ukur 25 ml. Kemudian ditambahkan secara berurutan masing-masing 0, 2,5, 5, 7,5, 10 dan 12,5 ml larutan standar asam oksalat 100 ppm ke dalam labu ukur yang sama dan diencerkan hingga tanda batas.

Larutan uji standar adisi dengan sampel tiruan KHP dibuat dengan menambahkan masing-masing 10 ml larutan sampel tiruan berupa larutan KHP 50 ppm ke dalam labu ukur 25 ml. Kemudian ditambahkan secara berurutan masing-masing 2,5, 5 dan 7,5 ml larutan standar KHP 100 ppm ke dalam labu ukur yang sama dan diencerkan hingga tanda batas.

Larutan uji standar adisi dengan sampel tiruan asam benzoat dibuat dengan menambahkan masing-masing 10 ml larutan sampel berupa larutan asam benzoat 10 ppm ke dalam labu ukur 25 ml. Kemudian ditambahkan secara berurutan masing-masing 0, 2,5, 5, 7,5, 10 dan 12,5 ml larutan standar asam

benzoat 100 ppm ke dalam labu ukur yang sama dan diencerkan hingga tanda batas.

Larutan uji standar adisi dengan sampel tiruan glukosa dibuat dengan menambahkan masing-masing 10 ml larutan sampel tiruan berupa larutan glukosa 50 ppm ke dalam labu ukur 25 ml. Kemudian ditambahkan secara berurutan masing-masing 0, 2,5, 5, 7,5, 10 dan 12,5 ml larutan standar asam oksalat 100 ppm ke dalam labu ukur yang sama dan diencerkan hingga tanda batas.

Larutan uji standar adisi dengan sampel tiruan KHP dibuat dengan menambahkan masing-masing 10 ml larutan sampel tiruan berupa larutan KHP 50 ppm ke dalam labu ukur 25 ml. Kemudian ditambahkan secara berurutan masing-masing 2,5, 5, 7,5 dan 10 ml larutan standar glukosa 100 ppm ke dalam labu ukur yang sama dan diencerkan hingga tanda batas.

Larutan uji standar adisi dengan sampel tiruan asam benzoat dibuat dengan menambahkan masing-masing 10 ml larutan sampel tiruan berupa larutan asam benzoat 10 ppm ke dalam labu ukur 25 ml. Kemudian ditambahkan secara berurutan masing-masing 0, 2,5, 5, 7,5, 10 dan 12,5 ml larutan standar glukosa 100 ppm ke dalam labu ukur yang sama dan diencerkan hingga tanda batas.

Larutan uji standar adisi dengan sampel tiruan berupa larutan campuran dibuat dengan menambahkan masing-masing 10 ml larutan sampel berupa larutan campuran glukosa:asam oksalat:KHP:asam benzoat (1:1:1:1) masing-masing dengan konsentrasi 50 ppm ke dalam labu ukur 25 ml. Kemudian ditambahkan secara berurutan masing-masing 0, 5, 10 dan 12,5 ml larutan standar glukosa 100 ppm ke dalam labu ukur yang sama dan diencerkan hingga tanda batas.

Larutan uji standar adisi dengan sampel tiruan glukosa dibuat dengan menambahkan masing-masing 10 ml larutan sampel tiruan berupa larutan glukosa 50 ppm ke dalam labu ukur 25 ml. Kemudian ditambahkan secara berurutan masing-masing 0, 2,5, 7,5, dan 10 ml larutan standar campuran glukosa:asam oksalat:KHP:asam benzoat (1:1:1:1) 50 ppm ke dalam labu ukur yang sama dan diencerkan hingga tanda batas.

Larutan uji standar adisi sampel lingkungan dibuat dengan menambahkan masing-masing 10 ml larutan sampel lingkungan ke dalam labu ukur 25 ml. Kemudian ditambahkan secara berurutan masing-masing 0, 2,5, 5,



7,5, 10 dan 12,5 ml larutan standar berupa larutan campuran glukosa:asam oksalat:KHP:asam benzoat (1:1:1:1) 50 ppm ke dalam labu ukur yang sama dan diencerkan hingga tanda batas.

### 3.4.7 Pengukuran Respon Photocurrent

Untuk setiap zat uji dilakukan pengukuran arus cahaya (photocurrent) dengan metode *Multi Pulse Amperometri*. Elektroda kerja adalah tabung gelas IWCGT yang telah dilapisi TiO<sub>2</sub>. Elektroda counter adalah platina dan elektroda referen adalah Ag/AgCl dalam KCl 3,5 M. Elektrolit yang digunakan berupa larutan NaNO<sub>3</sub> 0,1 M. Pengukuran dilakukan dalam keadaan lampu padam kemudian setelah 10 detik lampu dinyalakan. Respon linier diuji dengan seluruh jenis senyawa.

### 3.4.8 Penentuan *Chemical Oxygen Demand (COD)* metode standar

Penentuan COD dilakukan dengan menggunakan sistem refluks tertutup dengan metode kalorimetri. Dilakukan pencucian erlenmeyer dengan H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 20 % sebelum digunakan, setelah itu erlenmeyer yang telah dicuci ditambahkan 3 ml sampel, 2,3 ml reagen COD A dan 0,3 ml reagen COD B kemudian ditutup dan dikocok dengan hati-hati. Sampel yang telah siap tersebut kemudian dimasukkan ke dalam reaktor COD dan dipanaskan selama 2 jam pada suhu 148 °C untuk di destruksi. Sampel yang telah didestruksi kemudian didinginkan di udara terbuka sampai temperatur 35 °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 diukur absorbansinya dengan spektrofotometer pada panjang gelombang 600 nm. Perlakuan yang sama juga dilakukan pada blanko.

Nilai COD dihitung dari :

$$COD \text{ dalam } mg \text{ O}_2/L = \frac{\text{mg O}_2 \text{ pada volume akhir} \times 1000}{\text{ml sampel}}$$

## BAB 4

### HASIL DAN PEMBAHASAN

#### 4.1 Preparasi Lapis Tipis TiO<sub>2</sub>

TiO<sub>2</sub> merupakan semikonduktor yang inert, stabil dan murah sehingga banyak dimanfaatkan sebagai fotokatalis. Penggunaan TiO<sub>2</sub> sebagai semikonduktor harus memenuhi syarat tertentu yaitu berada dalam bentuk kristalnya. Oleh karena itu, untuk menjamin terbentuknya kristal-kristal TiO<sub>2</sub> diperlukan teknik pembuatan khusus.

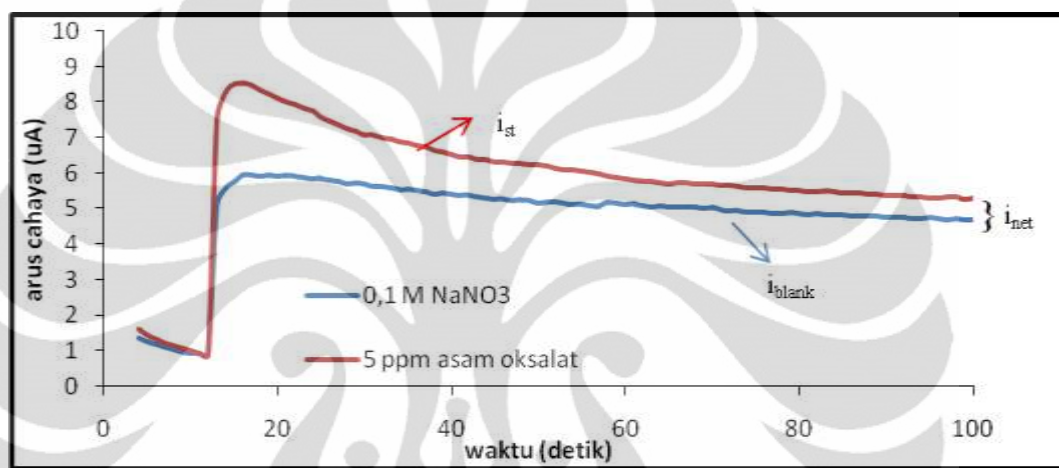
Pada penelitian ini digunakan metode *dip coating* untuk membuat lapis tipis TiO<sub>2</sub> pada dinding permukaan bagian dalam tabung gelas (*Inner Wall Conductive Glass Tube* atau IWCGT). Metode *dip coating* dilakukan dengan mencelupkan IWCGT (tabung gelas yang telah dilapisi SnO-F sebagai materi penghantar listrik) ke dalam sol-gel TiO<sub>2</sub>. Sebelumnya sol-gel TiO<sub>2</sub> dibuat dengan mereaksikan titanium tetraisopropoksida (TTIP) dengan etanol dan dietanol amin (DEA) kemudian mengaduknya selama 2 jam. Selanjutnya ditambahkan campuran etanol : air (4,5 : 0,5) dan polietilen glikol (PEG) dan diaduk kembali selama 2 jam. PEG berfungsi sebagai template agar diperoleh TiO<sub>2</sub> dan dapat menempel dengan baik pada permukaan IWCGT berpori.

Setelah proses *dip coating*, tabung gelas dikeringkan pada suhu ruang selama 1 jam untuk menghilangkan senyawa-senyawa yang mudah menguap. Selanjutnya dilakukan pengeringan pada oven dengan suhu 100 °C untuk menghilangkan pelarut agar proses pelapisan dapat berlangsung dengan baik. Kemudian dilakukan proses kalsinasi pada suhu 450 °C selama 1 jam. Proses kalsinasi pada suhu 450 °C ini berfungsi untuk menghasilkan kristal TiO<sub>2</sub> dalam struktur anatase. Selain itu proses kalsinasi tersebut juga berfungsi agar kontak elektrik antara SnO-F dengan TiO<sub>2</sub> dapat berlangsung lebih baik, menghilangkan pelarut air yang terjebak serta mendekomposisi template PEG dan meninggalkan ruang berpori pada matrik TiO<sub>2</sub>. Setelah terbentuk lapis tipis TiO<sub>2</sub> pada tabung gelas berpenghantar yang dilapisi SnO-F, maka TiO<sub>2</sub> tersebut dapat dimanfaatkan sebagai elektroda kerja dalam rangkaian penelitian ini.

## 4.2 Cara Menentukan Arus Bersih ( $i_{net}$ )

Pada penelitian ini, seluruh percobaan penentuan nilai arus cahaya (*photocurrent*) dilakukan menggunakan larutan 0,1 M NaNO<sub>3</sub> sebagai media elektrolit, yang tanpa adanya analit memberikan arus dasar atau sebagai arus blanko ( $i_{blank}$ ). Oleh karena itu, setiap perhitungan nilai arus cahaya yang dilakukan pada keadaan steady state ( $i_{st}$ ) dari hasil pengukuran dikurangi terlebih dahulu dengan  $i_{blank}$  untuk mendapatkan nilai arus cahaya bersih ( $i_{net}$ ).

$$i_{net} = i_{st} - i_{blank}$$



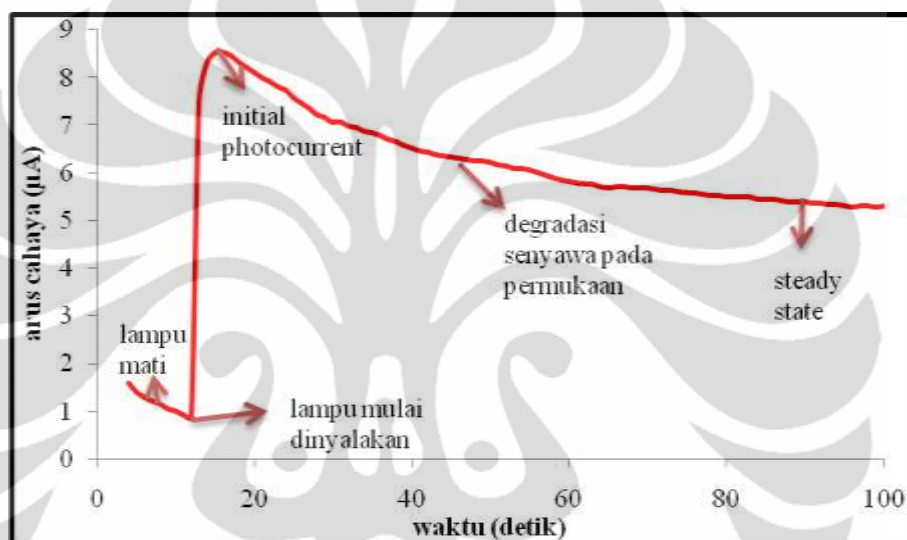
**Gambar 4.1** Hasil arus cahaya dari larutan blanko (0,1 M NaNO<sub>3</sub>) dan larutan yang mengandung elektrolit beserta asam oksalat

## 4.3 Respon Fotoelektrokimia pada Berbagai Senyawa

Pada penelitian ini digunakan sensor COD yang telah dikembangkan sebelumnya, sebagai hasil pengembangan penelitian fotokatalisis di Departemen Kimia FMIPA UI. Pengukuran nilai arus cahaya yang dilakukan menggunakan alat potensiostat dengan teknik *Multi Pulse Amperometry* (MPA). Pengukuran tersebut dilakukan pada bias potensial 200 mV yang merupakan kondisi optimum yang telah ditetapkan dari penelitian sebelumnya (Indra, 2010). Sedangkan lebar (*width*) pengukuran sebesar 1 detik sehingga potensiostat akan membaca nilai arus cahaya yang dihasilkan setiap 1 detik selama 100 detik waktu pengukuran. Pemilihan waktu pengukuran selama 100 detik dilakukan agar data tetap stabil dan meminimalisasikan kemungkinan panasnya elektroda akibat terpapar sinar UV yang dapat merubah hambatan pada elektroda dan mengakibatkan penurunan

arus (Muris, 2009). Tabung gelas yang digunakan sebagai *probe* COD merupakan tabung berdiameter  $\pm 1$  cm yang permukaan bagian dalamnya telah dilapisi SnO-F dan TiO<sub>2</sub>.

Pada awal pengukuran, terlebih dahulu dilakukan pengukuran arus *background*, yaitu pada kondisi lampu UV masih dalam keadaan mati. Selanjutnya lampu UV dinyalakan pada detik ke sepuluh. Hal ini dilakukan untuk mendapatkan hasil yang akurat, yakni agar diperoleh data dengan keseragaman waktu iluminasi diantara arus cahaya yang akan dibandingkan.

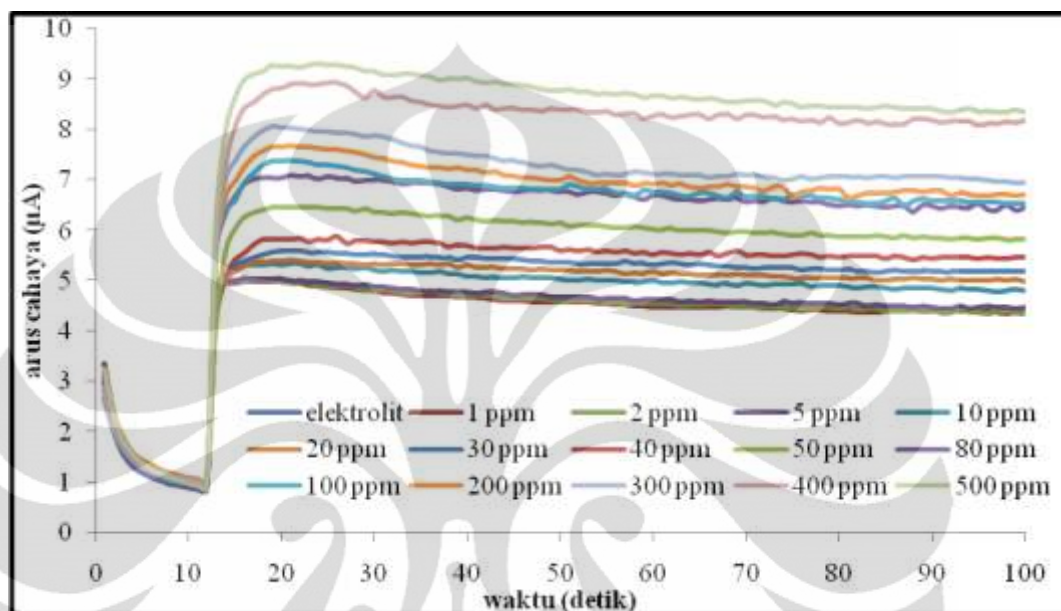


**Gambar 4.2** Respon Elektrokatalitik

Gambar 4.2 menunjukkan evolusi arus cahaya selama rentang waktu pengukuran. Saat awal pengukuran, lampu UV masih dalam keadaan mati sehingga respon arus cahaya yang terukur merupakan arus *background* dari keadaan awal larutan. Ketika lampu mulai dinyalakan, terjadi lonjakan arus yang besar yang menandakan terjadinya reaksi pada permukaan elektroda dan elektron yang mulai mengalir. Selanjutnya, arus yang dihasilkan akan semakin berkurang seiring dengan bertambah lamanya waktu pengukuran hingga dihasilkan arus yang mendatar (*steady state*). Arus *steady state* tersebut menunjukkan telah terjadinya kesetimbangan antara fraksi analit pada permukaan anoda dan difusi analit dari badan larutan.

### 4.3.1 Respon Arus Cahaya terhadap Larutan Glukosa

Glukosa merupakan senyawa adsorbat lemah dan penangkap *photohole* yang baik (*hole scavenger*) sehingga diharapkan menghasilkan degradasi yang baik. Penelitian ini menggunakan glukosa murni yang umum digunakan dalam laboratorium.



**Gambar 4.3** Respon arus cahaya secara *Multi Pulse Amperometry* terhadap larutan glukosa

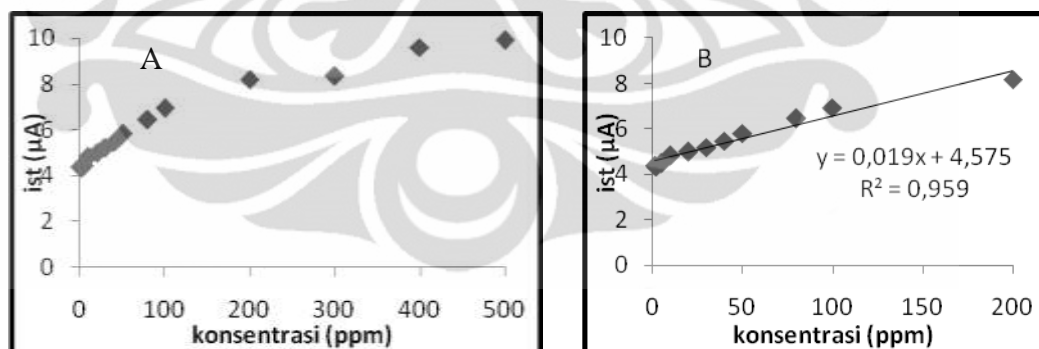
Secara teori diketahui bahwa semakin besar konsentrasi suatu senyawa maka nilai arus cahaya yang dihasilkan akan semakin besar. Kecenderungan tersebut berlaku pula terhadap glukosa yang terlihat pada gambar 4.3. Gambar 4.3 di atas merupakan nilai arus cahaya total pada keadaan *steady state* ( $i_{st}$ ). Untuk mengetahui nilai arus cahaya dari glukosa ( $i_{net}$ ) maka nilai arus cahaya total pada keadaan *steady state* dapat dikurangi dengan nilai arus cahaya larutan elektrolit  $\text{NaNO}_3$  *steady state* ( $i_{blank}$ )

$$i_{net} = i_{st} - i_{blank}$$

dan hasilnya ditabulasikan pada tabel 4.1.

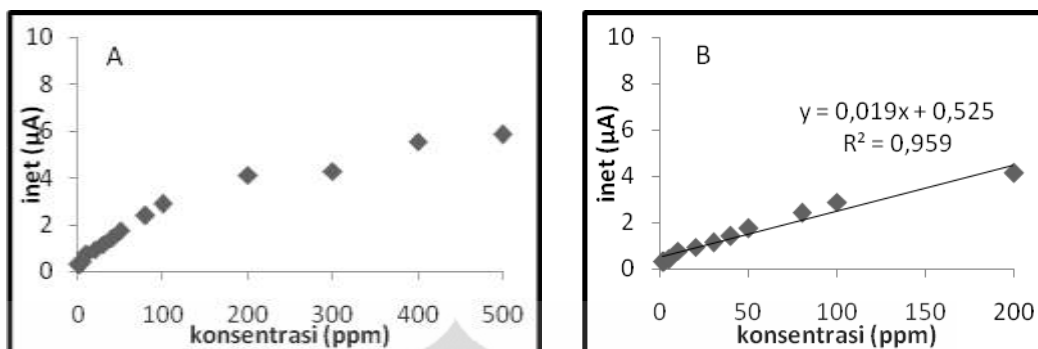
Tabel 4.1 Respon *steady state* arus cahaya glukosa

Konsentrasi (ppm)	$i_{st}$ (uA)	$i_{blanko}$ (uA)	$i_{net}$ (uA)
1	4,36	4,05	0,31
2	4,35	4,05	0,30
5	4,47	4,05	0,42
10	4,82	4,05	0,77
20	4,99	4,05	0,94
30	5,20	4,05	1,15
40	5,47	4,05	1,42
50	5,81	4,05	1,76
80	6,45	4,05	2,40
100	6,94	4,05	2,89
200	8,18	4,05	4,13
300	8,34	4,05	4,29
400	9,60	4,05	5,55
500	9,90	4,05	5,85



**Gambar 4.4** (A) Kecenderungan kenaikan arus cahaya *steady state* ( $i_{st}$ ) seiring dengan kenaikan konsentrasi glukosa (B) Linieritas arus cahaya *steady state* ( $i_{st}$ ) terhadap konsentrasi glukosa pada rentang konsentrasi 1-200 ppm





**Gambar 4.5** (A) Kecenderungan kenaikan arus cahaya bersih ( $i_{net}$ ) seiring dengan kenaikan konsentrasi glukosa (B) Linieritas arus cahaya bersih ( $i_{net}$ ) terhadap konsentrasi glukosa pada rentang konsentrasi 1-200 ppm

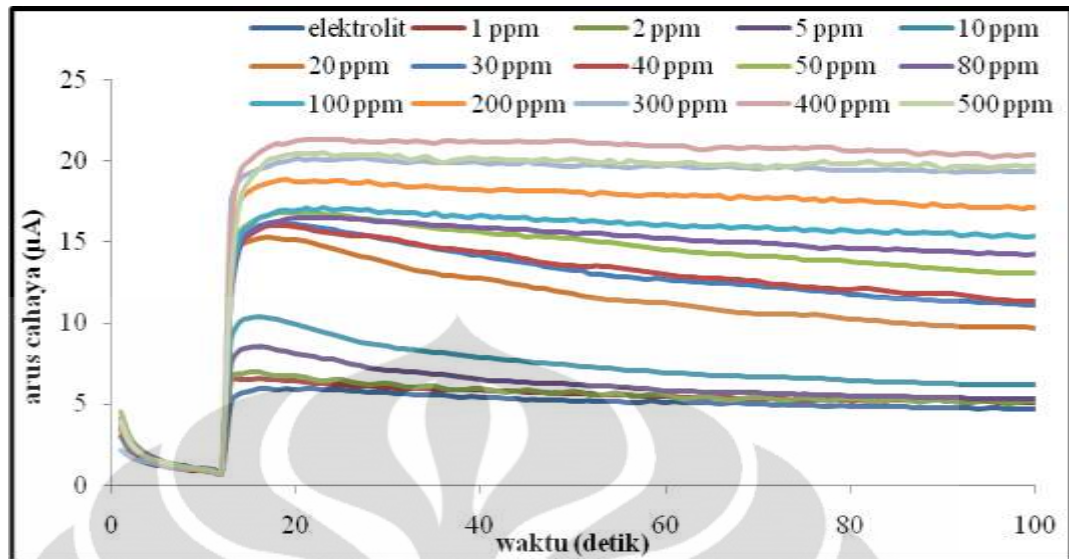
Pada gambar 4.4 terlihat bahwa arus cahaya *steady state* ( $i_{st}$ ) yang dihasilkan akan meningkat seiring dengan meningkatnya konsentrasi glukosa. Hal ini sesuai dengan gambar 4.5 dimana arus cahaya bersih ( $i_{net}$ ) akan meningkat pula seiring dengan meningkatnya konsentrasi glukosa. Keadaan tersebut sesuai dengan persamaan Faraday dimana arus yang dihasilkan sebanding dengan konsentrasi senyawa.

$$i_{net} = \frac{nFAD}{\delta} C_b$$

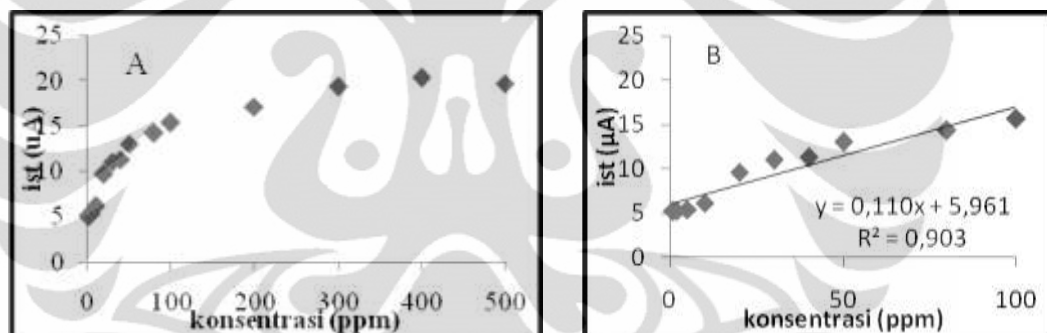
Pada penelitian ini, kenaikan arus cahaya bersih ( $i_{net}$ ) akibat bertambahnya konsentrasi glukosa memiliki linieritas yang baik dengan nilai  $R^2 = 0,959$  pada rentang konsentrasi 1-200 ppm.

#### 4.3.2 Respon Arus Cahaya terhadap Larutan Asam Oksalat

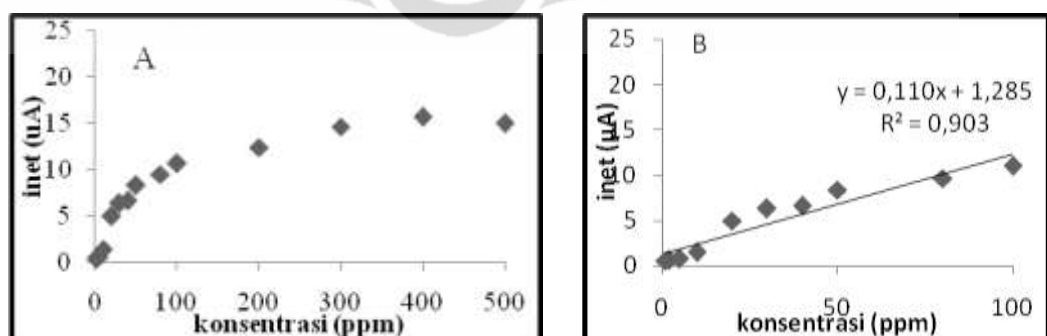
Asam oksalat merupakan asam dikarboksilat yang paling sederhana. Karena struktur yang sederhana tersebut maka asam oksalat akan terdegradasi oleh  $TiO_2$  dengan lebih cepat dan menghasilkan nilai arus cahaya yang tinggi.



**Gambar 4.6** Respon arus cahaya secara *Multi Pulse Amperometry* terhadap larutan asam oksalat



**Gambar 4.7** (A) Kecenderungan kenaikan arus cahaya *steady state* ( $i_{st}$ ) seiring dengan kenaikan konsentrasi asam oksalat (B) Linieritas arus cahaya *steady state* ( $i_{st}$ ) terhadap konsentrasi asam oksalat pada rentang konsentrasi 1-100 ppm



**Gambar 4.8** (A) Kecenderungan kenaikan arus cahaya bersih ( $i_{net}$ ) seiring dengan kenaikan konsentrasi asam oksalat (B) Linieritas arus cahaya bersih ( $i_{net}$ ) terhadap konsentrasi asam oksalat pada rentang konsentrasi 1-100 ppm

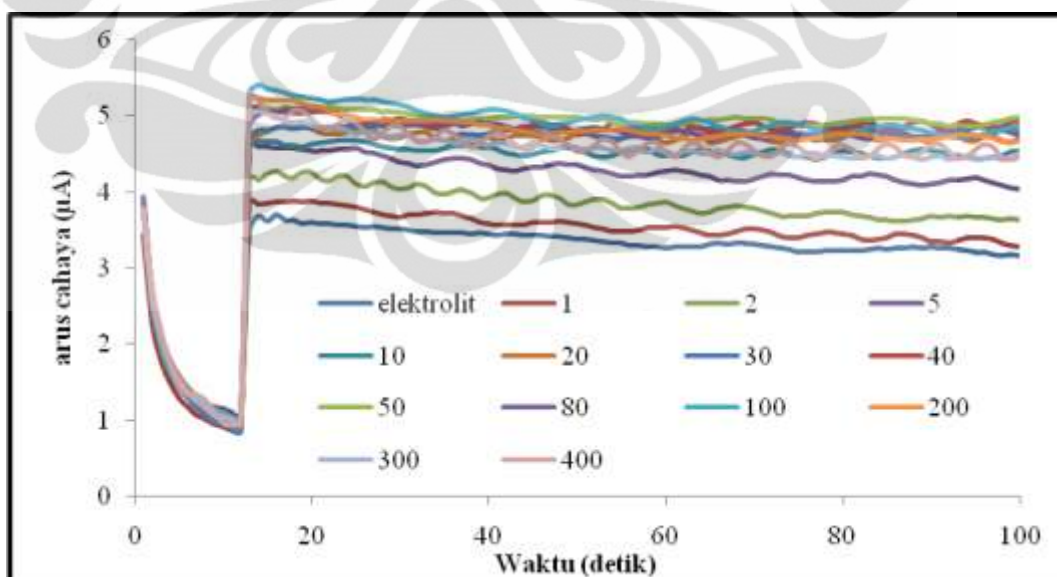


Dibandingkan dengan glukosa, asam oksalat memiliki struktur yang lebih sederhana sehingga lebih mudah terdegradasi. Akibatnya, asam oksalat memiliki nilai arus cahaya yang lebih tinggi dibandingkan glukosa.

Pada gambar 4.7 dan 4.8 terlihat bahwa dengan semakin meningkatnya konsentrasi asam oksalat maka nilai arus cahaya yang dihasilkan juga semakin meningkat. Namun, pada konsentrasi tinggi, nilai arus cahaya mencapai maksimum kemudian turun. Hal tersebut terjadi karena laju penangkapan *photohole* pada permukaan senyawa menurun, yang kemungkinan diakibatkan karena akumulasi molekul asam oksalat atau intermedietnya pada permukaan TiO<sub>2</sub>. Pada penelitian ini, kenaikan arus cahaya bersih ( $i_{net}$ ) akibat bertambahnya konsentrasi glukosa memiliki linieritas yang baik dengan nilai  $R^2 = 0,903$  pada rentang konsentrasi 1-100 ppm.

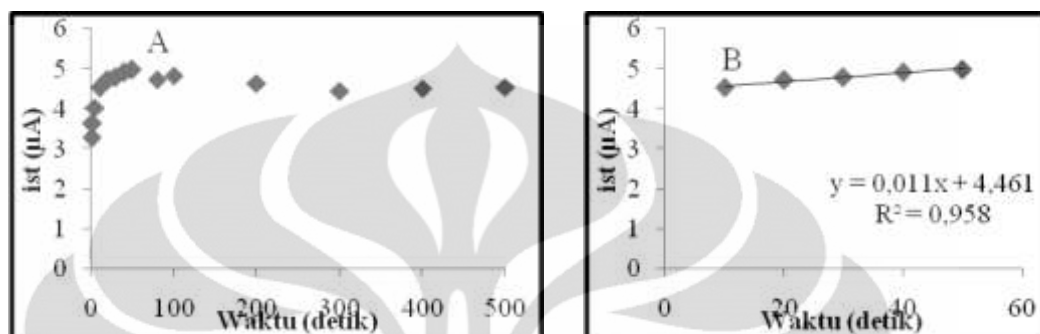
#### 4.3.3 Respon Arus Cahaya terhadap Larutan KHP

KHP merupakan salah satu jenis adsorbat kuat karena KHP memiliki interaksi yang kuat terhadap adsorpsi TiO<sub>2</sub> sehingga dapat membentuk kompleks permukaan dan terjadinya degradasi fotokatalitik melalui mekanisme transfer elektron *inner sphere*.

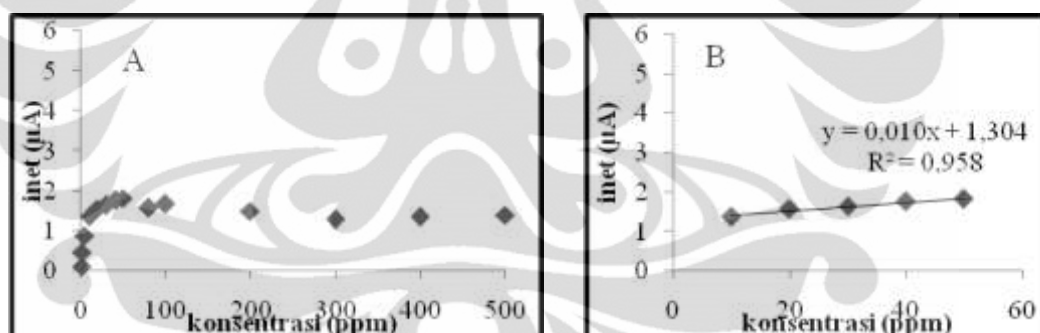


**Gambar 4.9** Respon arus cahaya secara *Multi Pulse Amperometry* terhadap larutan KHP

KHP memiliki gugus aromatik pada strukturnya. Gugus aromatik tersebut membuat struktur KHP agak sulit untuk didegradasi karena ikatan antar gugus aromatik yang cukup kuat. Hal ini menyebabkan rendahnya nilai arus cahaya yang dihasilkan oleh KHP bila dibandingkan dengan glukosa dan asam oksalat.



**Gambar 4.10** (A) Kecenderungan kenaikan arus cahaya *steady state* ( $i_{st}$ ) seiring dengan kenaikan konsentrasi KHP (B) Linieritas arus cahaya *steady state* ( $i_{st}$ ) terhadap konsentrasi KHP pada rentang konsentrasi 10-50 ppm



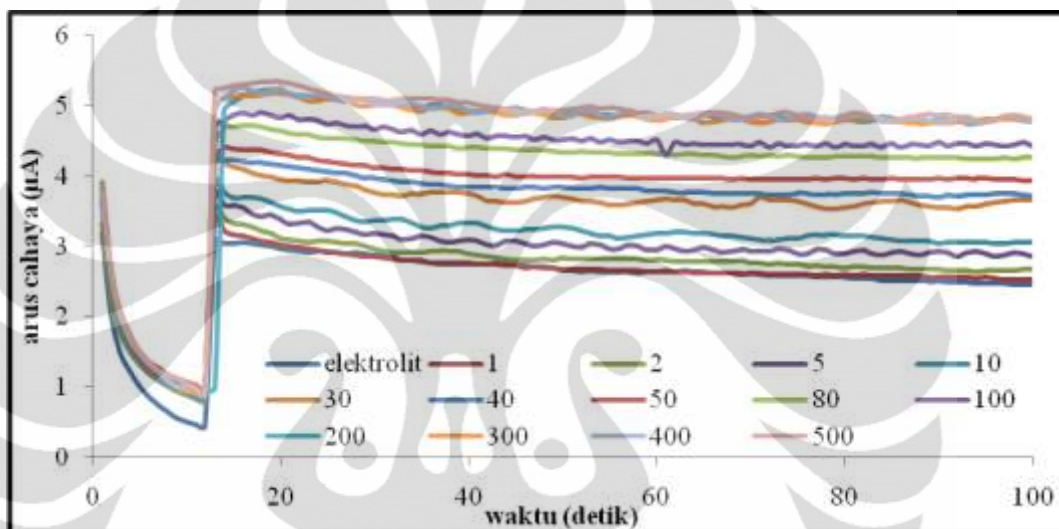
**Gambar 4.11** (A) Kecenderungan kenaikan arus cahaya bersih ( $i_{net}$ ) seiring dengan kenaikan konsentrasi KHP (B) Linieritas arus cahaya bersih ( $i_{net}$ ) terhadap konsentrasi KHP pada rentang konsentrasi 10-50 ppm

Gambar 4.10 dan 4.11 menunjukkan bahwa tingginya konsentrasi KHP berbanding lurus dengan tingginya nilai arus cahaya yang dihasilkan. Namun, pada konsentrasi tertentu nilai arus cahaya akan mencapai maksimum kemudian menurun. Hal ini terjadi karena banyaknya akumulasi KHP pada permukaan  $TiO_2$  sehingga laju pertumbuhan arus cahaya menjadi berkurang. Pada penelitian ini, kenaikan arus cahaya bersih ( $i_{net}$ ) akibat bertambahnya konsentrasi glukosa

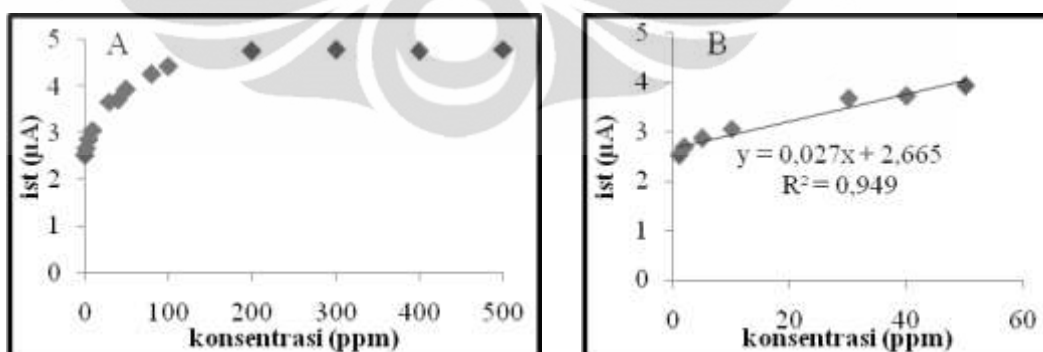
memiliki linieritas yang baik dengan nilai  $R^2 = 0,958$  pada rentang konsentrasi 10-50 ppm.

#### 4.3.4 Respon pada Asam Benzoat

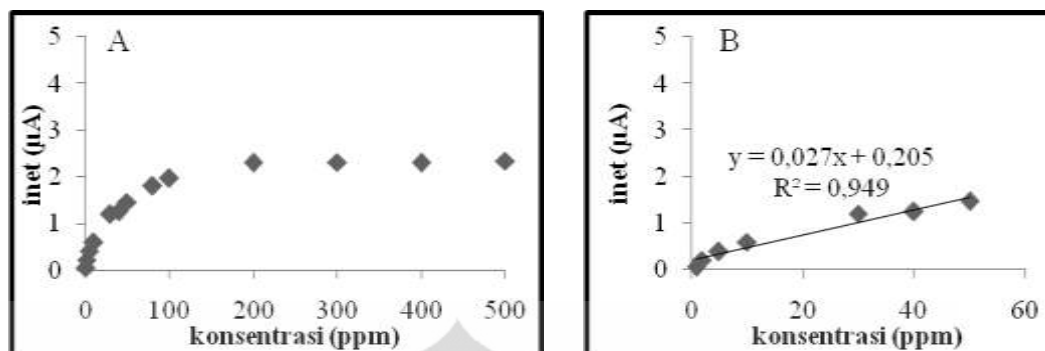
Asam benzoat yang umumnya digunakan sebagai bahan pengawet memiliki cincin benzena pada strukturnya. Benzena merupakan senyawa yang stabil sehingga sulit untuk didegradasi. Hal tersebut membuat asam benzoat menghasilkan nilai *arus cahaya* yang kecil.



**Gambar 4.12** Respon arus cahaya secara *Multi Pulse Amperometry* larutan asam benzoat



**Gambar 4.13** (A)Kecenderungan kenaikan arus cahaya *steady state* ( $i_{st}$ ) seiring dengan kenaikan konsentrasi asam benzoat (B) Linieritas arus cahaya *steady state* ( $i_{st}$ ) terhadap konsentrasi asam benzoat pada rentang konsentrasi 1-50 ppm



**Gambar 4.14** (A) Kecenderungan kenaikan arus cahaya bersih ( $i_{net}$ ) seiring dengan kenaikan konsentrasi asam benzoat (B) Linieritas arus cahaya bersih ( $i_{net}$ ) terhadap konsentrasi asam benzoat pada rentang konsentrasi 1-50 ppm

Gambar 4.13 dan 4.14 menunjukkan hubungan antara semakin tingginya konsentrasi asam benzoat yang diuji berbanding lurus dengan nilai arus cahaya yang dihasilkan. Namun, pada konsentrasi tertentu, nilai arus cahaya akan mencapai maksimum kemudian menurun. Hal tersebut kemungkinan disebabkan karena akumulasi senyawa asam benzoat pada permukaan  $TiO_2$  sehingga menurunkan laju degradasinya. Pada penelitian ini, kenaikan arus cahaya bersih ( $i_{net}$ ) akibat bertambahnya konsentrasi glukosa memiliki linieritas yang baik dengan nilai  $R^2 = 0,949$  pada rentang konsentrasi 1-50 ppm.

#### 4.4 Respon Arus Cahaya dalam Metode Standar Adisi pada Sampel Tiruan

Dalam metode standar adisi dilakukan pengukuran arus cahaya terhadap seri matrik sampel yang mengandung analit yang akan ditentukan baik tanpa penambahan standar analit maupun dengan penambahan standar analit, dengan konsentrasi yang telah diketahui. Dengan cara ini maka akumulasi dampak arus dari matrik (non analit) dapat diminimalisasi. Pada penelitian ini metode standar adisi dilakukan dengan mengambil sampel dengan volume yang sama pada satu seri sampel. Kemudian pada setiap tabung sampel ditambahkan larutan standar yang telah diketahui konsentrasinya dengan memvariasikan konsentrasi atau volumenya.

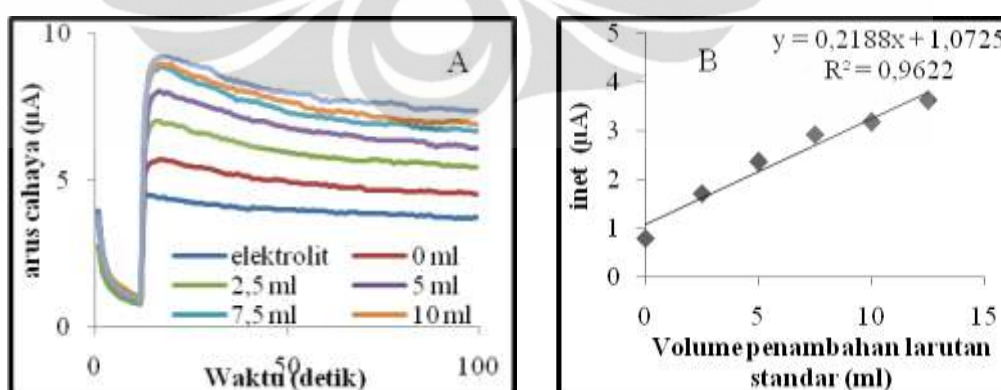
Dalam sampel air yang sebenarnya, kandungan kimiawi (termasuk di dalamnya zat organik) dapat sangat bervariasi. Sebelum diaplikasikan ke dalam pengujian sampel air yang sebenarnya, perlu dilakukan pengujian terlebih dahulu

terhadap sampel tiruan untuk menentukan jenis zat yang dapat digunakan sebagai larutan standar. Pengujian tersebut dilakukan dengan menggunakan zat organik yang sama untuk sampel tiruan dan larutan standar, menggunakan zat organik yang berbeda untuk larutan sampel tiruan dan larutan standar dan menggunakan zat campuran untuk sampel tiruan dan larutan standar. Sampel tiruan yang digunakan berupa glukosa, asam oksalat, KHP dan asam benzoat.

#### 4.4.1 Respon Arus Cahaya dalam Metode Standar Adisi dengan Menggunakan Zat yang Sama untuk Sampel Tiruan dan Larutan Standar

Pada penelitian ini, diuji larutan sampel tiruan berupa larutan glukosa 50 ppm dan larutan standar berupa larutan glukosa 100 ppm. Pemilihan konsentrasi sampel tiruan glukosa sebesar 50 ppm dilakukan karena pada konsentrasi tersebut masih berada di dalam range konsentrasi daerah linier yang diuji pada percobaan di atas. Konsentrasi larutan sampel yang diketahui ini bertujuan untuk membandingkan ketepatan metode standar adisi yang dilakukan, sehingga pada akhirnya dapat diketahui persentase kesalahannya. Selanjutnya, dari satu seri data yang telah diukur nilai arus cahayanya dapat dicari konsentrasi sampel berdasarkan perhitungan dengan persamaan:

$$\text{Konsentrasi (C)} = \frac{a \times [\text{standar}]}{b \times \text{volume sampel}}$$

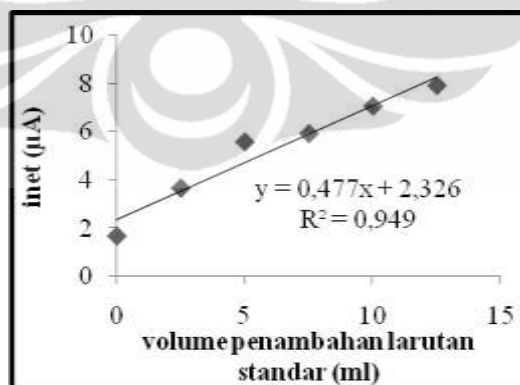


**Gambar 4.15** (A) Respon *Multi Pulse Amperometry* dalam metode standar adisi pada sampel tiruan dan larutan standar analit yang mengandung glukosa (B) Linieritas arus cahaya bersih ( $i_{\text{net}}$ ) dalam metode standar adisi terhadap sampel tiruan dan larutan standar analit yang mengandung glukosa

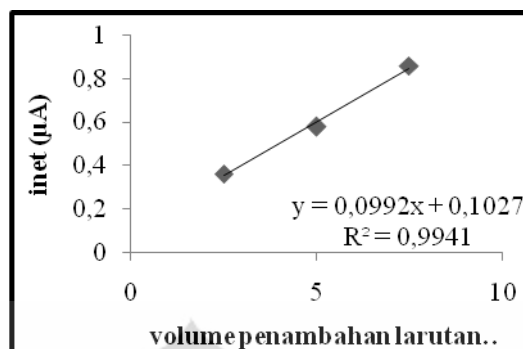
**Tabel 4.2** Respon arus cahaya dalam metode standar adisi pada sampel tiruan dan larutan standar analit yang mengandung glukosa

Volume sampel tiruan: Glukosa 50 ppm (ml)	Volume penambahan larutan standar: Glukosa 100 ppm (ml)	$i_{st}$ (uA)	$i_{blanko}$ (uA)	$i_{net}$ (uA)
10	0	4,38	3,28	1,00
10	2,5	5,30	3,28	2,03
10	5	6,23	3,28	2,96
10	7,5	6,89	3,28	3,61
10	10	7,24	3,28	3,96
10	12,5	7,76	3,28	4,48

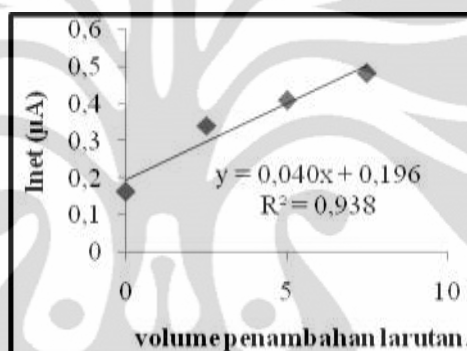
Secara teoritis diketahui bahwa konsentrasi sampel tiruan glukosa sebesar 50 ppm, sedangkan berdasarkan perhitungan pada metode standar adisi didapat konsentrasi sampel tiruan glukosa sebesar 49,02 ppm. Berdasarkan data tersebut, maka didapat persentase kesalahan dengan metode standar adisi sebesar 1,26%. Persentase tersebut masih dapat diterima karena masih di bawah 5%. Cara yang sama juga dilakukan terhadap senyawa asam oksalat, KHP dan asam benzoat dimana dilakukan uji dengan metode standar adisi terhadap sampel tiruan dan larutan standar analit dengan menggunakan senyawa yang sama.



**Gambar 4.16** Linieritas arus cahaya bersih ( $i_{net}$ ) dalam metode standar adisi terhadap sampel tiruan yang mengandung 50 ppm asam oksalat dan larutan standar analit yang mengandung 100 ppm asam oksalat



**Gambar 4.17** Linieritas arus cahaya bersih ( $i_{net}$ ) dalam metode standar adisi terhadap sampel tiruan yang mengandung 10 ppm KHP dan larutan standar analit yang mengandung 100 ppm KHP



**Gambar 4.18** Linieritas arus cahaya bersih ( $i_{net}$ ) dalam metode standar adisi terhadap sampel tiruan yang mengandung 50 ppm asam benzoat dan larutan standar analit yang mengandung 100 ppm asam benzoat

**Tabel 4.3** Perbandingan konsentrasi sampel tiruan teoritis dengan percobaan pada metode standar adisi untuk sampel tiruan dan larutan standar analit dari senyawa yang sama

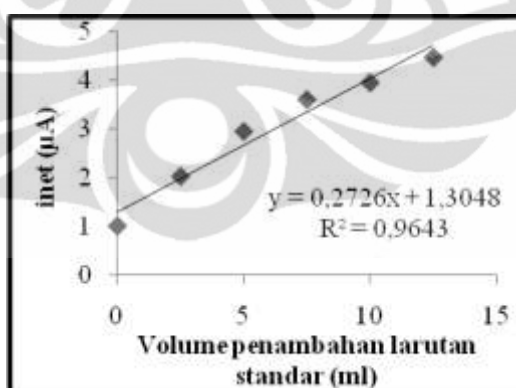
Sampel tiruan	Larutan standar analit	Konsentrasi sampel tiruan teoritis (ppm)	Konsentrasi sampel tiruan yang diperoleh dengan pengukuran (ppm)	% kesalahan relatif
Glukosa	Glukosa	50	49,02	- 1,96
Asam oksalat	Asam oksalat	50	48,82	- 2,36
KHP	KHP	10	10,35	+ 3,5
Asam Benzoat	Asam Benzoat	50	49	- 2



Berdasarkan tabel 4.2 diketahui bahwa perbandingan konsentrasi sampel tiruan pada percobaan menggunakan metode standar adisi tidak berbeda jauh dengan konsentrasi sampel tiruan teoritis. Hal ini dibuktikan dengan persentase kesalahan yang dihasilkan kurang dari 5 % sehingga masih diperbolehkan.

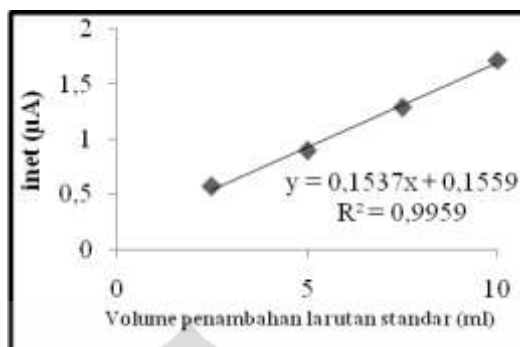
#### 4.4.2 Respon Arus Cahaya dalam Metode Standar Adisi dengan Menggunakan Zat yang Berbeda untuk Sampel Tiruan dan Larutan Standar

Setelah dianggap berhasil dengan menggunakan metode standar adisi pada sampel tiruan dan larutan standar analit yang hanya berasal dari satu senyawa yang sama, maka selanjutnya dilakukan pengujian terhadap jenis larutan sampel tiruan yang mengandung senyawa yang berbeda dengan larutan standar. Hal ini dilakukan untuk menguji apakah metode standar adisi dapat dimanfaatkan untuk meminimalisasi matrik yang terjadi apabila digunakan sampel tiruan dan larutan standar analit dari senyawa yang berbeda. Dalam penelitian ini dilakukan pengujian terhadap larutan sampel tiruan berupa larutan 50 ppm glukosa dengan larutan standar analit berupa larutan 100 ppm asam oksalat serta terhadap larutan sampel tiruan berupa larutan 10 ppm KHP dengan larutan standar analit berupa larutan 100 ppm glukosa.



**Gambar 4.19** Linieritas arus cahaya bersih ( $i_{net}$ ) dalam metode standar adisi terhadap sampel tiruan yang mengandung 50 ppm glukosa dan larutan standar analit yang mengandung 100 ppm asam oksalat





**Gambar 4.20** Linieritas arus cahaya bersih ( $i_{\text{net}}$ ) dalam metode standar adisi terhadap sampel tiruan yang mengandung 10 ppm KHP dan larutan standar analit yang mengandung 100 ppm glukosa

**Tabel 4.4** Perbandingan konsentrasi sampel tiruan teoritis dengan percobaan pada metode standar adisi untuk sampel tiruan dan larutan standar analit dari senyawa yang berbeda

Sampel tiruan	Larutan standar analit	Konsentrasi sampel tiruan teoritis (ppm)	Konsentrasi sampel tiruan percobaan (ppm)	% kesalahan relatif
Glukosa	Asam oksalat	50	47,86	- 4,27
KHP	Glukosa	10	10,14	+1,40

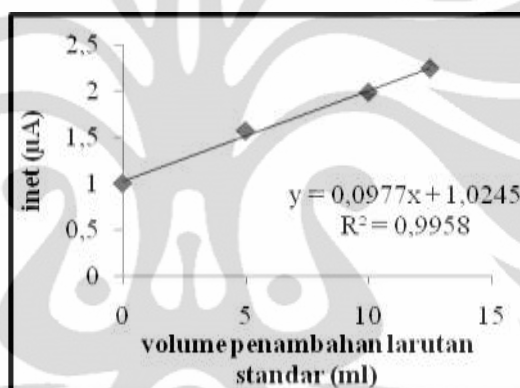
Berdasarkan tabel 4.3 diketahui bahwa perbandingan konsentrasi sampel tiruan pada percobaan menggunakan metode standar adisi tidak berbeda jauh dengan konsentrasi sampel tiruan teoritis. Hal ini dibuktikan dengan persentase kesalahan yang dihasilkan kurang dari 5 % sehingga masih diperbolehkan.

#### 4.4.3 Respon Arus Cahaya dalam Metode Standar Adisi dengan Menggunakan Zat Campuran untuk Sampel Tiruan dan Larutan Standar

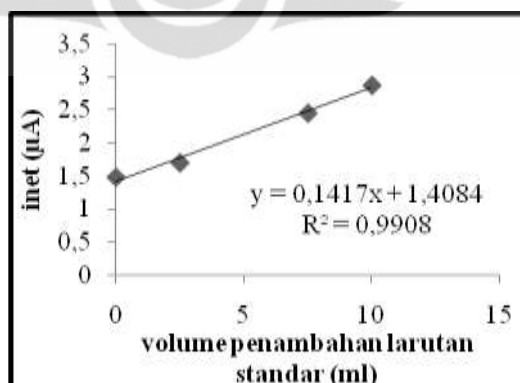
Setelah dianggap berhasil dengan menggunakan metode standar adisi pada sampel tiruan dan larutan standar analit yang berasal dari satu jenis senyawa, maka selanjutnya dilakukan pengujian terhadap jenis larutan sampel tiruan dan standar dari senyawa campuran. Hal ini dilakukan untuk menguji apakah metode standar adisi dapat dimanfaatkan untuk meminimalisasi matrik yang terjadi

apabila digunakan sampel tiruan dan larutan standar analit dari senyawa campuran.

Dalam penelitian ini dilakukan pengujian terhadap larutan sampel tiruan berupa larutan campuran (glukosa : asam oksalat : KHP : asam benzoat) dengan perbandingan 1:1:1:1 dan konsentrasi masing-masing 50 ppm, dengan larutan standar analit berupa larutan 50 ppm glukosa. Pemilihan glukosa sebagai larutan standar analit pada percobaan ini karena glukosa memiliki range daerah linier yang luas. Penelitian ini juga dilakukan terhadap larutan sampel tiruan berupa larutan 50 ppm glukosa dengan larutan standar analit berupa larutan campuran (glukosa : asam oksalat : KHP : asam benzoat) dengan perbandingan 1:1:1:1 dan konsentrasi masing-masing 50 ppm.



**Gambar 4.21** Linieritas arus cahaya bersih ( $i_{net}$ ) dalam metode standar adisi terhadap sampel tiruan yang mengandung senyawa campuran dan larutan standar analit berupa larutan 100 ppm glukosa



**Gambar 4.22** Linieritas arus cahaya bersih ( $i_{net}$ ) dalam metode standar adisi terhadap sampel tiruan berupa larutan 100 ppm glukosa dan larutan standar analit yang mengandung senyawa campuran

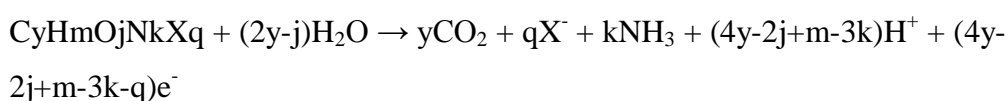
**Tabel 4.5** Perbandingan konsentrasi sampel tiruan teoritis dengan percobaan pada metode standar adisi untuk sampel tiruan dan larutan standar analit dari senyawa campuran

Sampel tiruan	Larutan standar analit	Konsentrasi sampel tiruan teoritis (ppm)	Konsentrasi sampel tiruan percobaan (ppm)	% kesalahan relatif
Larutan campuran glukosa : asam oksalat : KHP : asam benzoat (1:1:1:1)	Glukosa	50	52,43	4,86
Glukosa	Larutan campuran glukosa : asam oksalat : KHP : asam benzoat (1:1:1:1)	50	49,67	0,66

Berdasarkan tabel 4.5 diketahui bahwa perbandingan konsentrasi sampel tiruan pada percobaan menggunakan metode standar adisi tidak berbeda jauh dengan konsentrasi sampel tiruan teoritis. Hal ini dibuktikan dengan persentase kesalahan yang dihasilkan kurang dari 5 % sehingga masih diperbolehkan. Maka metode standar adisi dengan menggunakan sampel tiruan dan larutan standar analit, baik dari senyawa tunggal maupun senyawa campuran dapat digunakan untuk penentuan COD.

#### 4.5 Respon sensor COD terhadap seluruh senyawa uji

Penentuan COD dapat dicari dengan mengetahui konsentrasi ekuivalen dari masing-masing senyawa uji sehingga dapat menggambarkan bahwa degradasi yang terjadi dapat berlangsung dengan baik. Senyawa organik yang mengalami mineralisasi sempurna memenuhi persamaan berikut:

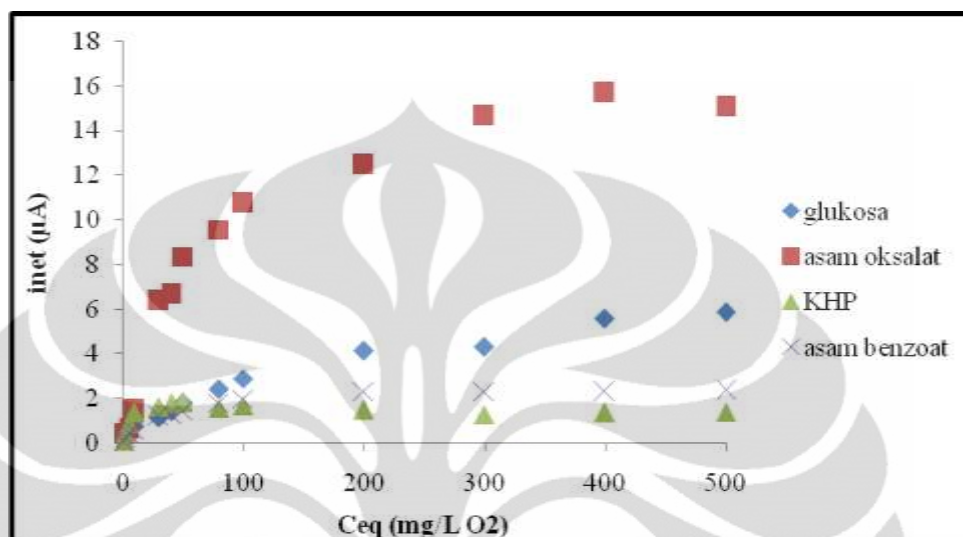


Dengan jumlah elektron yang ditransfer sebesar,

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

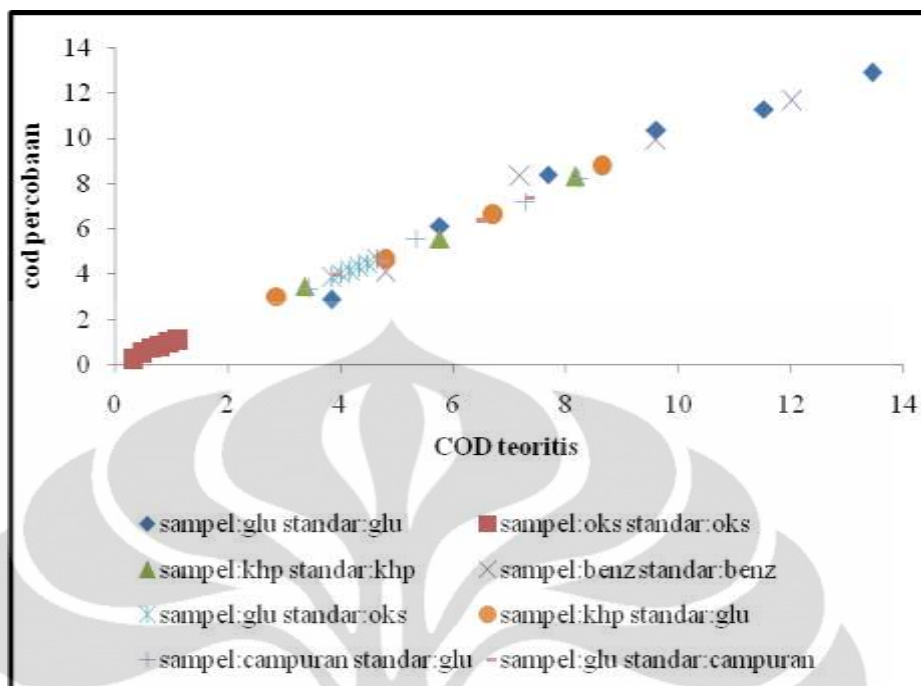
maka hubungan antara konsentrasi dengan konsentrasi ekuivalen menjadi

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



**Gambar 4.23** Respon senyawa uji dibandingkan konsentrasi ekuivalen ( $C_{eq}$ ) terhadap  $i_{net}$

Gambar 4.23 menunjukkan persamaan slope pada senyawa uji dengan konsentrasi yang rendah (< 30 ppm). Namun, seiring dengan naiknya konsentrasi pada senyawa uji, maka terlihat perbedaan slope yang cukup besar antara masing-masing senyawa. Menurut Jiang, D (2004), keadaan tersebut terjadi karena proses degradasi pada konsentrasi rendah hanya dipengaruhi oleh proses penangkapan *photohole* pada permukaan katalis, sedangkan pada konsentrasi tinggi, degradasi dipengaruhi pula oleh struktur senyawa organik tersebut. Pada gambar terlihat bahwa asam oksalat memiliki slope yang lebih besar dibandingkan senyawa lainnya. Hal ini dikarenakan struktur asam oksalat yang sederhana memungkinkannya untuk dapat terdegradasi lebih cepat sehingga menghasilkan nilai arus cahaya yang lebih tinggi.



**Gambar 4.24** Hubungan antara COD teoritis dengan COD percobaan pada sampel tiruan

Gambar 4.24 menunjukkan hubungan linier antara nilai COD teoritis dengan nilai COD berdasarkan hasil pengukuran dengan metode fotoelektrokatalisis menggunakan metode standar adisi pada sampel tiruan. Berdasarkan hasil tersebut diketahui bahwa penentuan COD dengan metode fotoelektrokatalisis dapat digunakan untuk menentukan nilai COD.

#### 4.6 Perbandingan Pengukuran COD dengan Metode Fotoelektrokatalisis dan Metode Standar terhadap Sampel Lingkungan

Dalam penelitian ini, dilakukan pengujian COD terhadap larutan sampel lingkungan dengan dua metode, yaitu metode konvensional dan metode standar adisi pada sistem fotoelektrokatalisis. Penelitian ini menguji dua sampel lingkungan yang diambil dari dua sumber yang berbeda, yaitu dari Danau Kenanga Universitas Indonesia, yang diambil pada tanggal 19 Mei 2011 pukul 16.06 dengan keadaan sampel yang jernih, sedikit berwarna, tidak berbau serta dari Departemen Kimia Universitas Indonesia pada tanggal 19 Mei 2011 pukul 16.30 dengan keadaan sampel yang jernih, tidak berwarna, tidak berbau.

Pengujian sampel lingkungan yang berasal dari Danau Kenanga dengan metode konvensional menghasilkan nilai COD sebesar 24 mg/L O<sub>2</sub>. Sedangkan pengujian dengan metode fotoelektrokatalisis dengan memanfaatkan metode standar adisi diperoleh nilai COD sebesar 27,699 mg/L O<sub>2</sub> untuk pengukuran dengan larutan standar analit 50 ppm glukosa dan 22,218 mg/L O<sub>2</sub> untuk pengukuran dengan larutan standar analit dari senyawa campuran.

Pengujian sampel lingkungan yang berasal dari Departemen Kimia dengan metode konvensional menghasilkan nilai COD sebesar 20 mg/L O<sub>2</sub>. Sedangkan pengujian dengan metode fotoelektrokatalisis dengan memanfaatkan metode standar adisi diperoleh nilai COD sebesar 24,200 mg/L O<sub>2</sub> untuk pengukuran dengan larutan standar analit 50 ppm asam oksalat dan 17,966 mg/L O<sub>2</sub> untuk pengukuran dengan larutan standar analit dari senyawa campuran.

**Tabel 4.6** Perbandingan hasil analisis sampel lingkungan antara metode standar dengan metode fotoelektrokatalisis

Sumber sampel	COD dengan metode standar (mg/L O <sub>2</sub> )	COD dengan metode fotoelektrokatalisis (mg/L O <sub>2</sub> )		Bias antara metode fotoelektrokatalisis dengan metode standar (%)	
		Pengujian dengan 1 senyawa standar	Pengujian dengan standar campuran	Pengujian dengan 1 senyawa standar	Pengujian dengan standar campuran
Danau Kenanga	24	27,699	22,218	15,412	7,425
Dep. Kimia	20	24,200	17,966	21	10,17

## **BAB 5**

### **KESIMPULAN DAN SARAN**

#### **5.1 Kesimpulan**

Dari hasil penelitian ini dapat diambil beberapa kesimpulan, yaitu:

1. Respon uji senyawa organik terhadap hasil optimalisasi menunjukkan linieritas yang baik antara arus cahaya bersih ( $i_{\text{net}}$ ) terhadap konsentrasi.
2. Metode standar adisi dengan menggunakan sampel tiruan dan larutan standar analit yang berasal dari senyawa yang sama dapat digunakan untuk penentuan nilai COD.
3. Metode standar adisi dengan menggunakan sampel tiruan dan larutan standar analit yang berasal dari senyawa berbeda dapat digunakan untuk penentuan nilai COD.
4. Pada konsentrasi rendah (kurang dari 20 ppm), senyawa organik memiliki slope yang hampir sama. Sedangkan pada konsentrasi yang lebih tinggi, senyawa organik memiliki slope yang berbeda bergantung pada struktur senyawa organik tersebut.

#### **5.2 Saran**

Penelitian ini menggunakan senyawa-senyawa sederhana sehingga diperlukan penelitian lebih jauh dengan senyawa-senyawa lain yang lebih rumit, seperti pada hidrokarbon dengan rantai panjang. Selain itu, diperlukan pula pengembangan terhadap sistem photoelektrokatalisis dengan metode lain yang lebih efisien sehingga dapat digunakan untuk mencari nilai COD dengan menggunakan volume yang lebih sedikit.

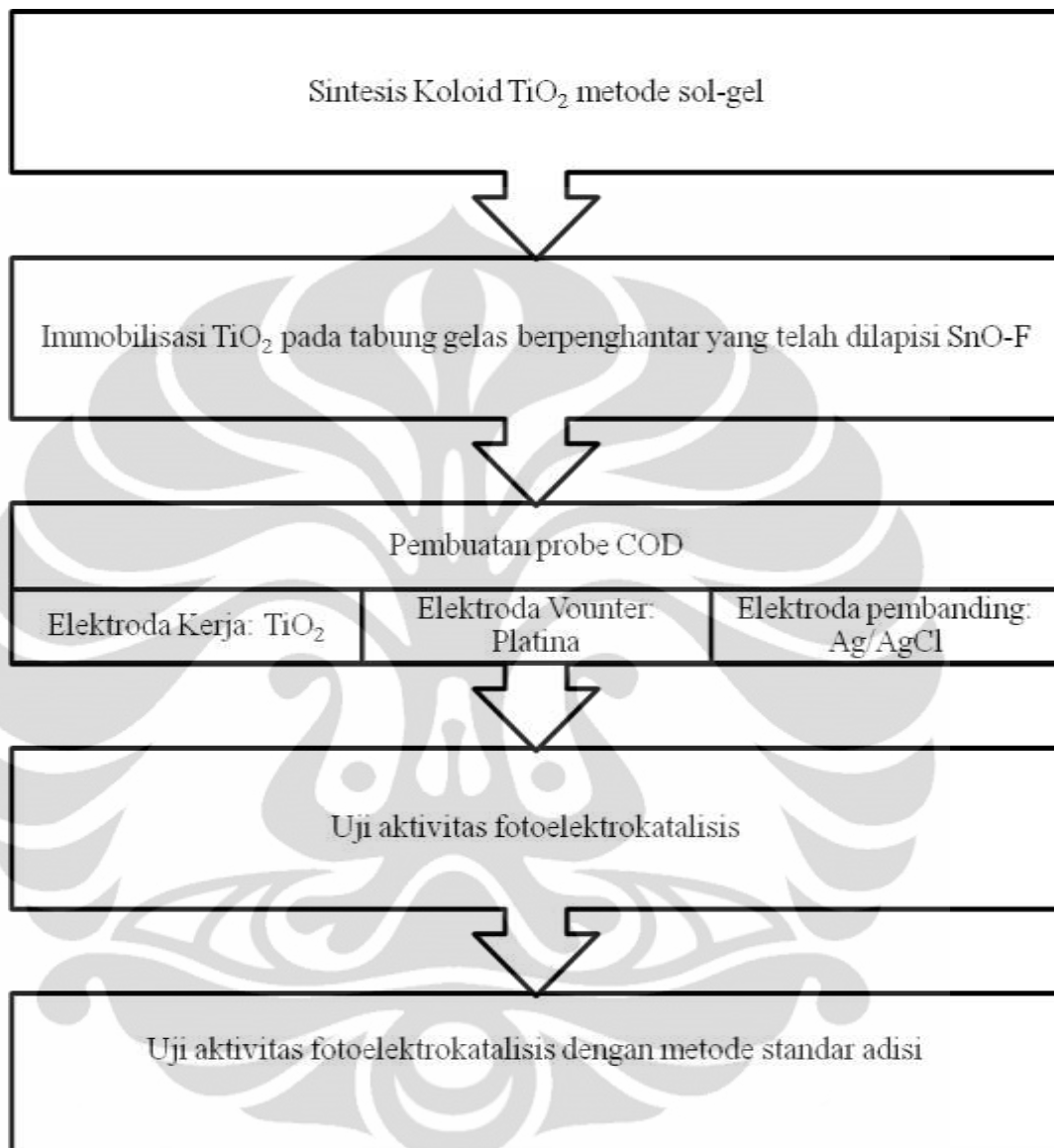
## DAFTAR PUSTAKA

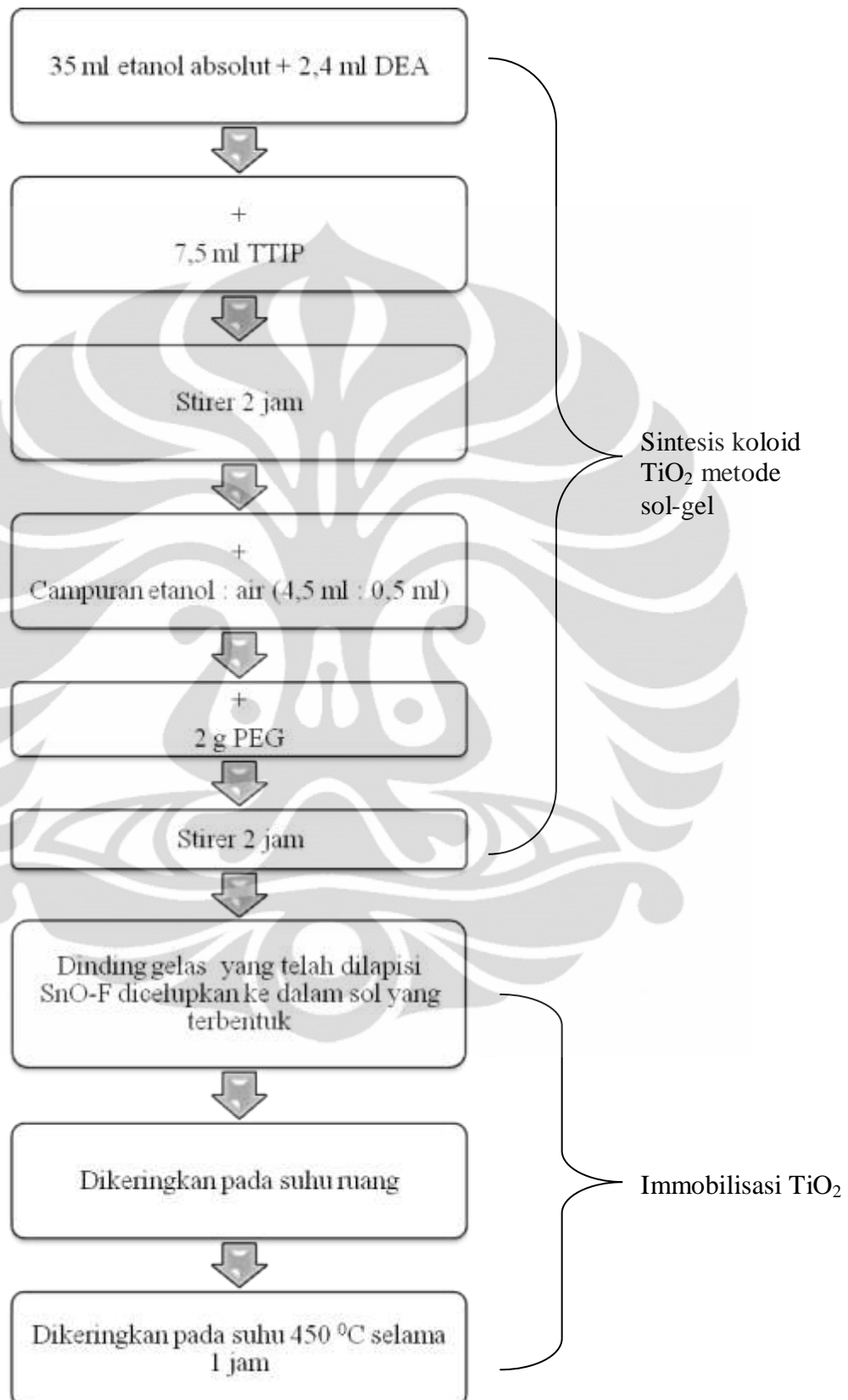
- Alearts, G., & Santika, S.S. (1987). *Metoda Penelitian Air*. Surabaya: Usaha Nasional.
- Almasrizal, M. (2009). *Pengembangan Sensor COD Berbasis Fotoelektrokatalisis: Evaluasi Respon Terhadap Beberapa Senyawa Organik*. Depok: Universitas Indonesia.
- American Public Health Association, American water Works Association & Water Environment Federation. (1992). *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (18th ed.). Washington: American Public Health Association.
- Faisol, M. (2010). *Makalah Pencemaran Lingkungan (Pencemaran Air)*. Lamongan.
- Febrian, M.B. (2008). *Pengembangan Sensor Chemical Oxygen Demand (COD) Berbasis Fotoelektrokatalisis: Evaluasi Respon Terhadap Beberapa Surfaktan*. Depok: Universitas Indonesia.
- Gunlazuardi, J. (2009, Desember). *Film TiO<sub>2</sub> sebagai Sensor COD Berbasis Fotoelektrokatalisis*. Dipresentasikan Pada: "One Day Seminar On Advance Material Research" [University of Indonesia – University Kebangsaan Malaysia], Depok.
- Hendrayana, S., Kadarohman, A., Sumarna, A.A., Supriatna, A., Buchori. (1994). *Kimia Analitik Instrumen* (edisi kesatu). Semarang: IKIP Semarang Press.
- Hoffmann, M. R., Martin, S. T., Choi, W., & Bahnemann, D. W. (1995). Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis. *Chemical Reviews*, 95(1), 69-96. doi:10.1021/cr00033a004
- Jiang, D. (2004). *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*. Queensland: Griffith University.
- Lee, K.H., Ishikawa, T., McNiven, S.J. Nomura, Y., Horatsuka, A., Sasaki, S., Arikawa, Y., Karube, I. (1999). *Analytical Chemical Acta*. 398, 161-171.

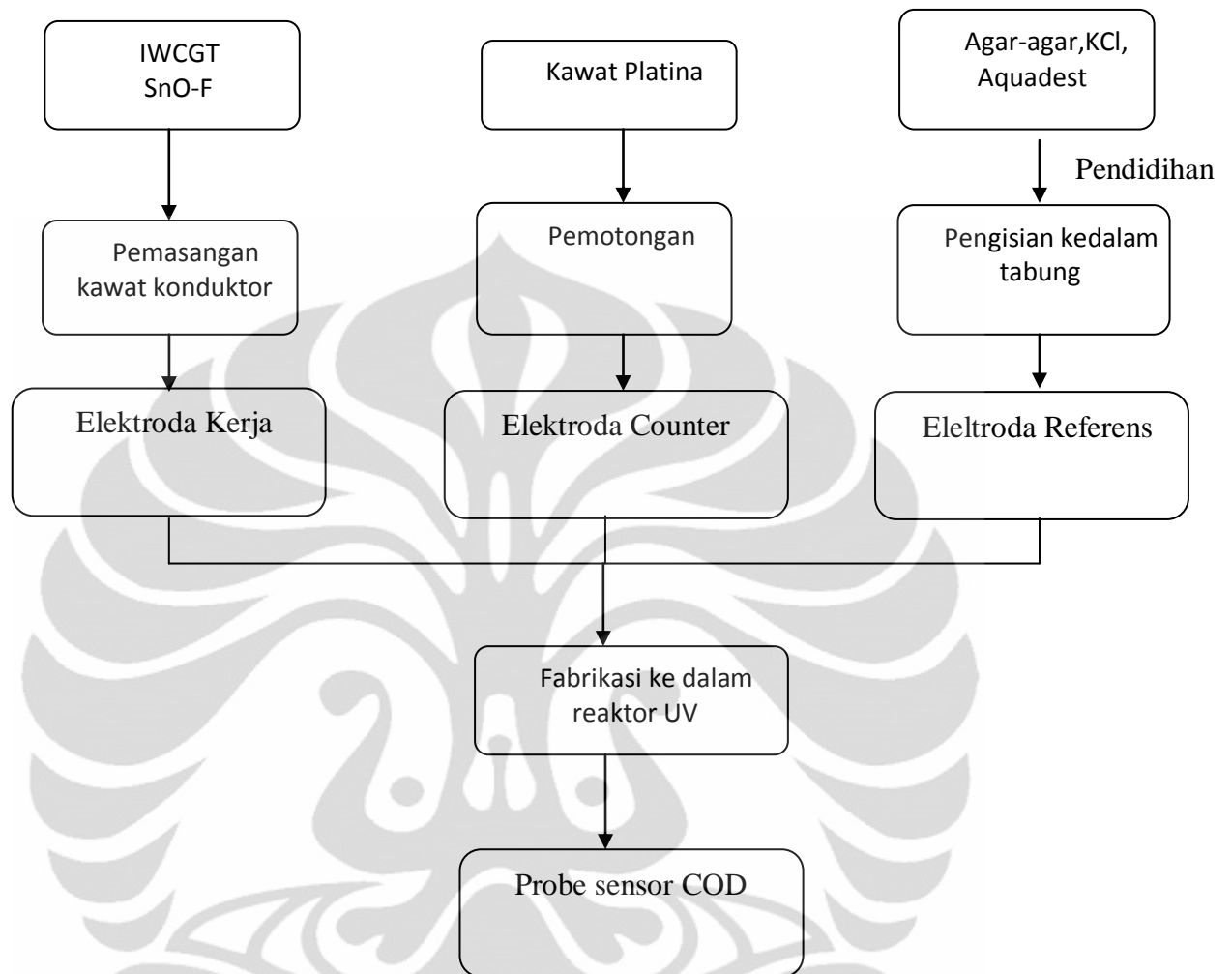


- Linsebigler, Amy L., et al. (1995). Photocatalysis on TiO<sub>2</sub> Surfaces: Principles, Mechanism and Selected Results. *Chem. Rev.* 95, 735-758.
- Nurdin, M., Wibowo, W., Supriyono, Febrian, M.B., Surahman, H., Krisnandi, Y.K., Gunlazuardi, J., (2009). Pengembangan Metode Baru Penentuan COD (Chemical Oxygen Demand) Berbasis sel Fotoelektrokimia: Karakterisasi Elektroda Kerja Lapis Tipis TiO<sub>2</sub>/ITO. *MAKARA, SAINS*, VOL. 13, NO. 1, April: 1-8.
- Rossaler-Fromme, R.; Scholz, F. (1996). A Solid Composite Electrode for the Determination of the Electrochemical Oxgen Demand of Aqueous Samples. *Fresenius J. Anal. Chem.* 356 (3-4), 197-201.
- Saptiama, Indra. (2010). *Pengembangan Sistem Sensor Chemical Oxygen Demand Berbasis Fotoelektrokatalisis: Optimalisasi Respon Arus Cahaya terhadap Beberapa Senyawa Organik*. Depok: Universitas Indonesia.
- Supriyono, (2007). *Pengembangan COD (Chemical Oxygen Demand) Probe Berbasis Fotoelektrokatalisis*. Depok: Universitas Indonesia.
- Zhang, S., Jiang, D., Zhao, H. (2006). Development On-Line Monitoring System Based on a Photoelectrochemical Degradation Principle. *ACS*.
- Zhang, S., Li, L., Zhao, H., Li, G. *A Portable Miniature UV-LED Based Photoelectrochemical System for Determination of Chemical Oxygen Demand in Wastewater*. Queensland: Griffith University.
- Zhang, S., Li, L. & Zhao, H. (2009). A Portable Photoelectrochemical Probe for Rapid Determination of Chemical Oxygen Demand in Wastewater. *Environ. Sci. Technol.*
- Zhao, H., Jiang, D., Zhang, S., Catterall, K., John, R. (2004). Development of a Direct Photoelectrochemical Method for Determination of Chemical Oxygen Demand. *Anal. Chem.* 76, 155-160.

## Lampiran 1. Diagram Alir Penelitian



**Lampiran 2. Diagram alir pembuatan lapisan tipis TiO<sub>2</sub>**

**Lampiran 3. Preparasi Probe COD**

#### Lampiran 4. Skema Sistem Sensor COD

