



**UNIVERSITAS INDONESIA**

**Pengembangan Sistem Sensor COD (*Chemical Oxygen Demand*)  
Berbasis Fotoelektrokatalisis : Probe untuk Sistem Alir  
Dan Investigasi Pemakaian Standar Adisi**

**TESIS**

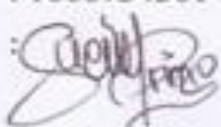
**diajukan sebagai salah satu syarat untuk memperoleh gelar master sains**

**SUCI MULYA PRIMA  
NPM. 1006734501**

**FAKULTAS MATEMATIKA DAN ILMU PENGETAHUAN ALAM  
PROGRAM STUDI MAGISTER ILMU KIMIA  
DEPOK  
JULI 2012**

## HALAMAN PERNYATAAN ORISINALITAS

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

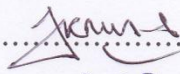
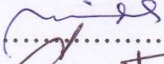
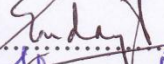

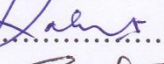
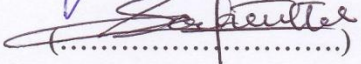
Nama : Suci Mulya Prima  
NPM : 1006734501  
Tanda Tangan :   
Tanggal : 2 Juli 2012

## HALAMAN PENGESAHAN

Tesis ini diajukan oleh :  
Nama : Suci mulya Prima  
NPM : 1006734501  
Program Studi : Ilmu Kimia / Non Hayati  
Judul Tesis : Pengembangan Sistem Sensor COD (*Chemical Oxygen Demand*) Berbasis Fotoelektrokatalisis : Probe untuk Sistem Alir dan Investigasi Pemakaian Standar Adisi

Telah berhasil dipertahankan di hadapan Dewan Penguji dan diterima sebagai bagian persyaratan yang diperlukan untuk memperoleh gelar Magister Sains pada Program Studi Ilmu 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 K.	(.....  .....)
Penguji	: Dr. Rahmat Wibowo	(.....  .....)
Penguji	: Dr. Asep Saefumillah, M.Si	(.....  .....)

Ditetapkan di : Depok  
Tanggal : 2 Juli 2012

## KATA PENGANTAR

Syukur Alhamdulillah Robbil ‘Alamin penulis ucapkan ke hadirat Allah SWT atas berkah, rahmat dan hidaya-Nya sehingga penulis dapat menyelesaikan penelitian dan penulisan tesis dengan judul **“Pengembangan Sistem Sensor COD (*Chemical Oxygen Demand*) Berbasis Fotoelektrokatalisis : Probe untuk Sistem Alir dan Investigasi Pemakaian Standar Adisi”**

Penulis mengucapkan terima kasih yang sebesar-besarnya kepada yang terhormat Bapak **Dr. Jarnuzi Gunlazuardi** dan **Dr. Ivandini tribidasari A.** selaku Dosen Pembimbing yang dengan sabar dan ketekunannya telah membimbing penulis selama penelitian dan penulisan tesis ini.

Pada kesempatan ini penulis mengucapkan terima kasih yang tidak terhingga kepada orang tua: Yenrizal Makmur M.M dan Dra. Afrietti atas pengorbanan, kasih sayang dan dorongan moril serta doanya.

Ucapan terima kasih yang begitu dalam juga penulis ucapkan kepada orang yang sangat berarti bagi penulis :

1. Kepada Dr. Endang Saepudin selaku Ketua Pasca-Sarjana Departemen Kimia FMIPA UI, serta bapak Dr. Asep Saefumillah selaku Sekretaris Program Pasca-Sarjana.
2. Kepada Dr. Yuni Krisyuningsih K. atas Hibah Penelitian Tim Pasca Sarjana (HPTP) 2011/2012, yang telah bersedia membiayai penelitian saya ini.
3. 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.
3. Kepada Hedi Surahman S.T, M.Si. yang telah banyak menyediakan waktu untuk berdiskusi dan memberikan ide serta saran, selama penelitian berlangsung hingga selesainya penyusunan tesis ini.
4. Kepada Bapak Cholid, Bapak Antoni, Dewi, One, Khusnul dan Asep selaku teman satu bimbingan yang selalu berbagi informasi dan kerja-samanya dalam penelitian.



5. Kepada mbak Ina, mbak Cucu, pak Hadi, pak Marji, pak sutrisno dan semua karyawan Departemen Kimia FMIPA UI
6. Kepada teman seperjuangan Fany, Yona dan rekan-rekan seperjuangan S2 Kimia 2010.
7. Kepada uda Doni Romiza yang telah bersedia mendengarkan keluh kesah uni dan mau meluangkan waktu menemani uni dalam menyelesaikan tesis ini.
8. Semua pihak yang telah membantu selama penelitian dan penulisan tesis ini.

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

**Depok, Juli 2012**

**Penulis**

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

---

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

Nama : Suci Mulya Prima  
NPM : 1006734501  
Program Studi : Kimia Non Hayati  
Departemen : Kimia  
Fakultas : Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam  
Jenis karya : Tesis

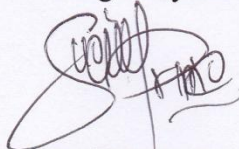
demi pengembangan ilmu pengetahuan, menyetujui untuk memberikan kepada Universitas Indonesia Hak Bebas Royalti Noneksklusif (*Non-exclusive Royalty Free Right*) atas karya ilmiah penulis yang berjudul :

**Pengembangan Sistem Sensor COD (*Chemical Oxygen Demand*)  
Berbasis Fotoelektrokatalisis : Probe untuk Sistem Alir  
dan Investigasi Pemakaian Standar Adisi**

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

Demikian pernyataan ini penulis buat dengan sebenarnya.

Dibuat di : Depok  
Pada tanggal : 2 Juli 2012  
Yang menyatakan



( Suci Mulya Prima )

## ABSTRAK

Nama : Suci Mulya Prima  
Program Studi : Ilmu Kimia  
Judul : Pengembangan Sistem Sensor COD (*Chemical Oxygen Demand*)  
Berbasis Fotoelektrokatalisis : Probe untuk Sistem Alir dan  
Investigasi Pemakaian Standar Adisi

Penelitian ini merupakan bagian dari pengembangan metode baru dalam penentuan nilai COD berbasis fotoelektrokatalisis. Sistem yang dikembangkan diusulkan sebagai alternatif untuk menggantikan metode konvensional yang kurang ramah lingkungan. Film TiO<sub>2</sub> digunakan sebagai elektroda kerja yang berfungsi sebagai pembangkit oksidator, menggantikan peran dikromat pada metode konvensional. Metoda ini merupakan varian dari metoda yang dikembangkan oleh Zhao *et al* (*Anal. Chem.* 2004, dan *ES&T* 2009), yakni dengan memperbaiki konfigurasi sel fotoelektrokimianya yang memungkinkan iluminasi foton tanpa melalui cairan yang diukur (Nurdin *et al Makara Sain* 2009) dan berbasis pada hasil elaborasi *electric field enhancement effect* pada fotoanoda TiO<sub>2</sub> (Harper *et al, J App.Elchem* 2001). Untuk keperluan tersebut telah dikembangkan film TiO<sub>2</sub> berukuran nano yang dikemas sebagai elektroda kerja dalam konfigurasi sel fotoelektrokimia, dengan karbon dan Ag/AgCl berturut turut sebagai elektroda *counter* dan elektroda pembanding, dan dioperasikan sebagai sensor COD. Dinamika arus cahaya sebagai output dari sel fotoelektrokimia dapat diolah menjadi besaran nilai COD, mengingat oksidasi fotokatalitik yang terjadi pada permukaan TiO<sub>2</sub> menghasilkan arus sebagai representasi dari transfer elektron yang dikembalikan ke badan air melalui elektroda *counter*. 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. Sebagai pengembangan dari penelitian sebelumnya dengan sistim *batch*, sistim alir digunakan untuk memudahkan dalam pengukuran banyak sampel. Dalam proses penentuan tersebut metode standar adisi diterapkan untuk mengurangi pengaruh matrik sampel 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 dengan hasil yang tidak berbeda.

Kata Kunci : Fotoelektrokatalisis, COD, arus cahaya, metode standar adisi, sistim alir  
xiv+80 halaman; 43 gambar; 13 tabel  
Daftar Pustaka : 37 (1987-2011)

## ABSTRACT

Name : Suci Mulya Prima  
Programe Study : Chemistry  
Title : Development of Chemical Oxygen Demand Sensor System  
Based on Photeletrocatalysis : Utilization of Flow System and  
Standard Addition Method

This research is part of the development of a new method in the determination of COD values based on photoelectrocatalysis. This developed is proposed system can be used as an alternative method to replace the conventional method which is complicated and not environmental friendly. TiO<sub>2</sub> films were used as the working electrode as an oxidant generator, replacing the role of dichromate in the conventional method. This method is a variant of the method developed by Zhao et al (*Anal. Chem.* 2004, and *ES&T* 2009), with improvement in the configuration of the photoelectrochemical cell allowing photon illumination without passing through the measured liquid (Nurdin *et al Makara Sain* 2009). Moreover the electric field enhancement effect on TiO<sub>2</sub> photoanode (Harper et al, *J App.Elchem* 2001) was elaborated. For this purpose, photoelectrochemical cell was arranged by using a nano-sized TiO<sub>2</sub> film as a working electrode, carbon and Ag/AgCl as the counter and reference electrodes, respectively. The system was then operated as a COD sensor. The dynamics of photocurrent as an output of photoelectrochemical cell can be converted into the amount of COD value, as the photocatalytic oxidation that occurs on the TiO<sub>2</sub> surface produces a photocurrent as a representation of electron transfer that is returned back to the bulk solution through the counter electrode. These reactions can be observed from the photocurrent appeared during the measurement process, which is correlated to the number of oxygen required to oxidize organic substances in water. Therefore, the photocurrent can be used to determine the COD values of the water samples. As the development of the previous research using a batch system, in this work a flow system was used in order to measure a lot of sample more easily. A standard addition was applied to reduce matrix effect of the sample and to examine the effect of chemical compounds used as the standard solutions. The result shows that the addition standard method can be used to measure the synthetic sample without any difference between similar or different standard compounds.

Key Words : Photoelectrocatalyst, COD, Photocurrent, Standarda ddition  
method, flow system  
xiv+80 pages : 43 pictures; 13 tables  
Bibliography : 37 (1987-2011)

## DAFTAR ISI

<b>HALAMAN JUDUL</b> .....	i
<b>HALAMAN PERNYATAAN ORISINALITAS</b> .....	ii
<b>LEMBAR PENGESAHAN</b> .....	iii
<b>KATA PENGANTAR</b> .....	iv
<b>LEMBAR PERSETUJUAN PUBLIKASI KARYA ILMIAH</b> .....	vi
<b>ABSTRAK</b> .....	vii
<b>ABSTRACT</b> .....	viii
<b>DAFTAR ISI</b> .....	ix
<b>DAFTAR GAMBAR</b> .....	xii
<b>DAFTAR TABEL</b> .....	xvi
<b>DAFTAR LAMPIRAN</b> .....	xvii
<b>BAB I. PENDAHULUAN</b>	
1.1. Latar Belakang .....	1
1.2. Rumusan Masalah .....	5
1.3. Tujuan .....	5
1.4. Hipotesis .....	5
1.5. Ruang Lingkup Penelitian .....	5
<b>BAB II. TINJAUAN PUSTAKA</b>	
2.1. Semikonduktor dan $TiO_2$ .....	6
2.2. Fotokatalisis pada Permukaan $TiO_2$ .....	9
2.3. Mekanisme Fotokatalitik Semikonduktor $TiO_2$ .....	11
2.4. Preparasi dan Karakterisasi Fotokatalis $TiO_2$ .....	14
2.5.1. Sintesis Koloid $TiO_2$ .....	16
2.5.2. Imobilisasi $TiO_2$ .....	16
2.5. Fotoelektrokatalisis .....	16
2.6. <i>Chemical Oxygen Demand</i> (COD) .....	17
2.6.1. Metode Standar untuk Penentuan COD .....	17
2.6.2. Metode Fotoelektrokatalis untuk Penentuan COD .....	18

2.6.3. Metode Standar Adisi.....	21
2.7. Sistim Alir .....	22
2.8. Senyawa Uji.....	23
2.8.1. Glukosa .....	23
2.8.2. Asam Oksalat .....	23
2.8.3. Kalium Hidrogen Ptalat (KHP).....	24
2.8.4. Asam Benzoat.....	24
<b>BAB III. METODOLOGI RISET</b>	
3.1. Bahan.....	26
3.2. Peralatan .....	26
3.3. Prosedur Kerja .....	26
3.3.1. Sintesis TiO <sub>2</sub> dengan Metode <i>Sol-Gel</i> .....	26
3.3.2. Preparasi <i>Inner Wall Conductive Glass (IWCGT)</i> .....	27
3.3.3. Immobilisasi TiO <sub>2</sub> .....	27
3.3.4. Karakterisasi TiO <sub>2</sub> .....	27
3.3.4.1. Karakterisasi dengan XRD.....	27
3.3.4.2. Karakterisasi dengan SEM.....	28
3.3.6. Pembuatan Probe COD .....	29
3.3.7. Skema Sistim Alir .....	30
3.3.8. Persiapan Larutan Uji .....	31
3.3.9. Pengukuran Respon <i>Photocurrent</i> .....	34
3.4.10. Penentuan COD dengan Metode Standar.....	34
3.4. Diagram Alir penelitian.....	35
<b>BAB IV. HASIL DAN PEMBAHASAN</b>	
4.1. Preparasi Lapis Tipis TiO <sub>2</sub> .....	36
4.2. Cara Penentuan Arus Bersih ( $i_{net}$ ) .....	38
4.3. Respon Fotoelektrokimia pada Berbagai Senyawa .....	39
4.3.1. Respon Arus Cahaya terhadap Larutan Glukosa .....	41
4.3.2. Respon Arus Cahaya terhadap Larutan Asam Oksalat ..	44
4.3.3. Respon Arus Cahaya terhadap Larutan KHP .....	47

4.3.4.	Respon Arus Cahaya terhadap Larutan Asam Benzoat ..	50
4.4.	Respon Arus Cahaya dalam Metode Standar Adisi pada Sampel Tiruan.....	52
4.4.1.	Respon Arus Cahaya dalam Metode Standar Adisi dengan Menggunakan Zat yang Sama untuk Sampel Tiruan dan Larutan Standar.....	53
4.4.2.	Respon Arus Cahaya dalam Metode Standar Adisi dengan Menggunakan Zat yang Berbeda untuk Sampel Tiruan dan Larutan Standar.....	58
4.4.3.	Respon Arus Cahaya dalam Metode Standar Adisi dengan Menggunakan Zat Campuran untuk Sampel Tiruan dan Larutan Standar .....	60
4.5.	Respon Sensor COD terhadap Seluruh Senyawa Uji .....	62
4.6	Perbandingan Pengukuran COD dengan Metode Fotoelektrokatalisis dan Metode Standar terhadap Sampel Lingkungan .....	67
<b>BAB V.</b>	<b>KESIMPULAN DAN SARAN.....</b>	<b>69</b>
5.1.	Kesimpulan.....	69
5.2.	Saran .....	70
<b>DAFTAR PUSTAKA</b>	.....	<b>71</b>
<b>LAMPIRAN.....</b>	.....	<b>75</b>



## DAFTAR GAMBAR

Gambar 2.1.	Level Energi Pita Tepi untuk Fotokatalisis.....	7
Gambar 2.2.	Diagram Energi Bentuk Rutile yang Kontal dengan Anatase ....	9
Gambar 2.3.	Ilustrasi Skematis Proses Fotoeksitasi dan Deeksitasi pada suatu Semikonduktor.....	11
Gambar 2.4.	Tahapan Mekanisme Fotokatalitik .....	12
Gambar 2.5.	Diagram Proses Fotoelektrokatalisis .....	16
Gambar 2.6.	<i>Photocurrent</i> pada Sistem Fotoelektrokatalisis dengan Tipe Degradasi "Non Exhaustive" .....	19
Gambar 2.7.	Struktur Glukosa .....	23
Gambar 2.8.	Struktur Asam Oksalat .....	23
Gambar 2.9.	Struktur KHP.....	24
Gambar 2.10.	Struktur Asam benzoat.....	24
Gambar 3.1.	Difraktogram Hasil Analisis XRD pada TiO <sub>2</sub> Sintesis Menggunakan PEG-1000 .....	27
Gambar 3.2.	Foto SEM TIO2-PEG 10001.....	29
Gambar 3.3.	Probe Sensor COD .....	30
Gambar 3.4.	Skema Sistem Alir.....	30
Gambar 4.1.	Tabung Gelas Berpenghantar ( <i>inner Wall Conductive Glass Tube</i> atau <i>IWCGT</i> ) yang telah dilapisi TiO <sub>2</sub> Menggunakan Metode <i>Dip Coating</i> .....	37
Gambar 4.2.	Respon Arus Cahaya dari Larutan Blanko (0,1 M NaNO <sub>3</sub> ) dan Larutan Mengandung Elektrolit beserta Glukosa .....	38
Gambar 4.3.	Respon Arus Cahaya pada Berbagai Bias Diukur dalam Larutan Elektrolit NaNO <sub>3</sub> 0,1 M Saat Gelap (Biru) dan Dikenai Sinar UV (Merah).....	40
Gambar 4.4.	Respon Arus Cahaya dari Sel Fotoelektrokatalisis Sistem Alir Pada Injeksi Sampel Berulang .....	41

Gambar 4.5.	Respon Arus Cahaya secara <i>Multi Pulse Amperometry</i> terhadap Larutan Glukosa dalam Sistem Alir .....	42
Gambar 4.6.	(A) Kecenderungan Kenaikan Arus Cahaya ( $i_{net}$ ) Seiring dengan Kenaikan Konsentrasi Glukosa (B) Linieritas Arus Cahaya ( $i_{net}$ ) terhadap Konsentrasi Glukosa pada Rentang Konsentrasi 1-200 ppm.....	43
Gambar 4.7.	(A) Kecenderungan Kenaikan Muatan (Q) Seiring dengan Kenaikan Konsentrasi Glukosa (B) Linieritas Muatan (Q) terhadap Konsentrasi Glukosa pada Rentang Konsentrasi 1-200 ppm .....	44
Gambar 4.8.	Respon Arus Cahaya secara <i>Multi Pulse Amperometry</i> terhadap Larutan Asam Oksalat dalam Sistem Alir .....	45
Gambar 4.9.	(A) Kecenderungan Kenaikan Arus Cahaya ( $i_{net}$ ) Seiring dengan Kenaikan Konsentrasi Glukosa (B) Linieritas Arus Cahaya ( $i_{net}$ ) terhadap Konsentrasi Asam Oksalat pada Rentang Konsentrasi 1-200 ppm .....	46
Gambar 4.10.	(A) Kecenderungan Kenaikan Muatan (Q) Seiring dengan Kenaikan Konsentrasi Asam Oksalat (B) Linieritas Muatan (Q) terhadap Konsentrasi Asam Oksalat pada Rentang Konsentrasi 1-200 ppm.....	46
Gambar 4.11.	Respon arus cahaya secara <i>Multi Pulse Amperometry</i> terhadap Larutan KHP dalam Sistem Alir .....	47
Gambar 4.12.	(A) Kecenderungan Kenaikan Arus Cahaya ( $i_{net}$ ) Seiring dengan Kenaikan Konsentrasi KHP (B) Linieritas Arus Cahaya ( $i_{net}$ ) terhadap Konsentrasi KHP pada Rentang Konsentrasi 1-50 ppm.....	49
Gambar 4.13.	Kecenderungan Kenaikan Muatan (Q) Seiring dengan Kenaikan Konsentrasi KHP (B) Linieritas Muatan (Q) terhadap Konsentrasi KHP pada Rentang Konsentrasi 1-50 ppm.....	49

Gambar 4.14.	Respon Arus Cahaya secara <i>Multi Pulse Amperometry</i> terhadap Larutan Asam Benzoat dalam Sistem Alir .....	50
Gambar 4.15.	(A) Kecenderungan Kenaikan Arus Cahaya ( $i_{net}$ ) Seiring dengan Kenaikan Konsentrasi Asam Benzoat (B) Linieritas Arus Cahaya ( $i_{net}$ ) terhadap Konsentrasi asam Benzoat pada Rentang Konsentrasi 1-50 ppm .....	51
Gambar 4.16.	(A) Kecenderungan Kenaikan Muatan (Q) Seiring dengan Kenaikan Konsentrasi Asam Benzoat (B) Linieritas Muatan (Q) terhadap Konsentrasi Asam Benzoat pada Rentang Konsentrasi 1-50 ppm.....	52
Gambar 4.17.	(A) Respon <i>Multi Pulse Amperometry</i> dalam Metode Standar Adisi pada Sampel Tiruan dan Larutan Standar Analit yang Mengandung Glukosa dalam Sistem Alir (B) Linieritas Muatan (Q) dalam Metode Standar Adisi Terhadap Sampel Tiruan dan Larutan Standar Analit yang Mengandung Glukosa .....	54
Gambar 4.18.	(A) Respon <i>Multi Pulse Amperometry</i> dalam Metode Standar Adisi pada Sampel Tiruan dan Larutan Standar Analit yang Mengandung Asam Oksalat (B) Linieritas Muatan (Q) dalam Metode Standar Adisi terhadap Sampel Tiruan dan Larutan Standar Analit yang Mengandung Asam Oksalat .....	55
Gambar 4.19.	(A) Respon <i>Multi Pulse Amperometry</i> dalam Metode Standar Adisi pada Sampel Tiruan dan Larutan Standar Analit yang Mengandung KHP dalam Sistem Alir (B) Linieritas Muatan (Q) dalam Metode Standar Adisi terhadap Sampel Tiruan yang mengandung 10 ppm KHP dan Larutan Standar Analit yang Mengandung 100 ppm KHP .....	56
Gambar 4.20.	(A) Respon <i>Multi Pulse Amperometry</i> dalam Metode Standar Adisi pada Sampel Tiruan dan Larutan Standar Analit yang Mengandung Asam Benzoat dalam Sistem Alir (B) Linieritas Muatan (Q) dalam Metode Standar Adisi terhadap Sampel	

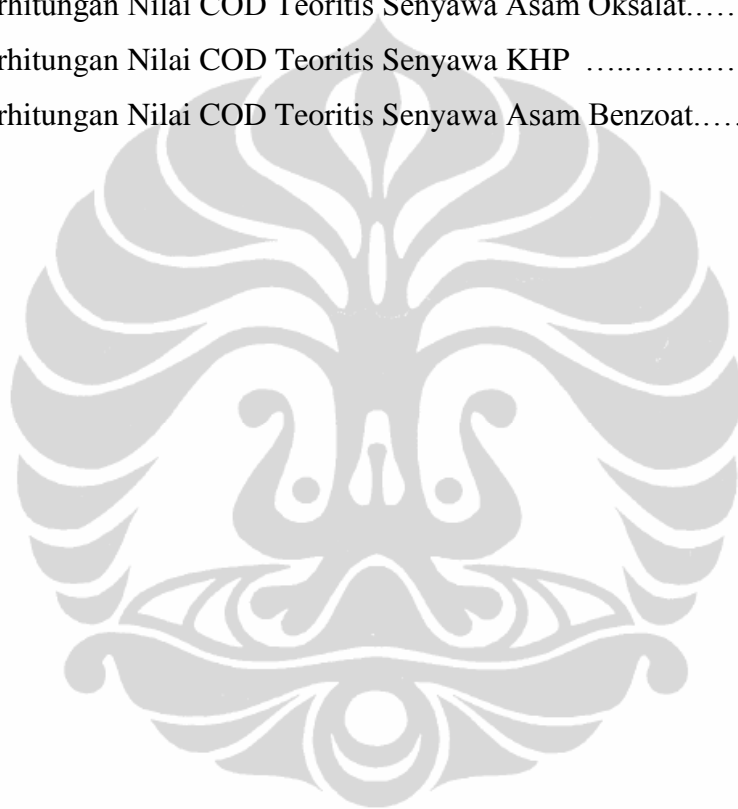
	Tiruan yang Mengandung 50 ppm Asam Benzoat dan Larutan Standar Analit yang Mengandung 100 ppm Asam Benzoat.....	57
Gambar 4.21.	Linieritas Muatan (Q) dalam Metode Standar Adisi terhadap Sampel Tiruan yang Mengandung 50 ppm Glukosa dan Larutan Standar Analit yang Mengandung 100 ppm Asam Oksalat.....	59
Gambar 4.22.	Linieritas Muatan (Q) dalam Metode Standar Adisi terhadap Sampel Tiruan yang Mengandung 10 ppm KHP dan Larutan Standar Analit yang Mengandung 100 ppm Glukosa .....	59
Gambar 4.23.	Linieritas Muatan (Q) dalam Metode Standar Adisi terhadap Sampel Tiruan yang Mengandung Senyawa Campuran dan Larutan Standar Analit berupa Larutan 100 ppm Glukosa.....	61
Gambar 4.24.	Linieritas Muatan (Q) dalam Metode Standar Adisi terhadap Sampel Tiruan berupa Larutan 100 ppm Glukosa dan Larutan Standar Analit yang Mengandung Senyawa Campuran..	61
Gambar 4.25.	Respon Senyawa Uji Dibandingkan Konsentrasi ( $C_{mg/L O_2}$ ) terhadap Q.....	64
Gambar 4.26.	Respon Senyawa Uji Menggunakan syandar adisi dengan Menggunakan Zat yang Sama untuk Sampel tiruan dan Larutan Standar dibandingkan Konsentrasi ( $C_{mg/L O_2}$ ) terhadap Q .....	65
Gambar 4.27.	Respon Senyawa Uji Menggunakan syandar adisi dengan Menggunakan Zat yang Berbeda untuk Sampel tiruan dan Larutan Standar dibandingkan Konsentrasi ( $C_{mg/L O_2}$ ) terhadap Q.....	65
Gambar 4.28.	Respon Senyawa Uji Menggunakan syandar adisi dengan Menggunakan Zat Campuran untuk Sampel tiruan dan Larutan Standar dibandingkan Konsentrasi ( $C_{mg/L O_2}$ ) terhadap Q .....	66
Gambar 4.29.	Hubungan antara COD teoritis dengan COD percobaan pada Sampel Tiruan.....	67

## DAFTAR TABEL

Tabel 2.1.	Metoda Pelapisan TiO <sub>2</sub> dan Bahan Penyangga .....	15
Tabel 4.1.	Respon Muatan ( $i_{net}$ ) Glukosa.....	43
Tabel 4.2.	Respon Muatan ( $i_{net}$ ) Asam Oksalat.....	45
Table 4.3.	Respon Muatan ( $i_{net}$ ) KHP.....	48
Tabel 4.4.	Respon Muatan ( $i_{net}$ ) Asam Benzoat .....	51
Tabel 4.5.	Respon Arus Cahaya dalam Metode Standar Adisi pada Sampel Tiruan dan Larutan Standar Analit yang Mengandung Glukosa.....	54
Tabel 4.6.	Respon Arus Cahaya dalam Metode Standar Adisi pada Sampel Tiruan dan Larutan Standar Analit Yang Mengandung Asam Oksalat.....	55
Tabel 4.7.	Respon Arus Cahaya dalam Metode Standar Adisi pada Sampel Tiruan dan Larutan Standar Analit yang Mengandung KHP.....	56
Tabel 4.8.	Respon Arus Cahaya dalam Metode Standar Adisi pada Sampel Tiruan dan Larutan Standar Analit yang Mengandung Asam Benzoat .....	57
Tabel 4.9.	Perbandingan Konsentrasi Sampel Tiruan Teoritis dengan Percobaan pada Metode Standar Adisi untuk Sampel Tiruan dan Larutan Standar Analit dari Senyawa yang Sama .....	58
Tabel 4.10.	Perbandingan Konsentrasi Sampel Tiruan Teoritis dengan Percobaan pada Metode Standar Adisi untuk Sampel Tiruan dan Larutan Standar Analit dari Senyawa yang Berbeda.....	60
Tabel 4.11.	Perbandingan Konsentrasi Sampel Tiruan Teoritis dengan Percobaan pada Metode Standar Adisi untuk Sampel Tiruan dan Larutan Standar Analit dari Senyawa Campuran.....	62
Tabel 4.12.	Perbandingan Hasil Analisis Sampel Lingkungan antara Metode Standar dengan Metode Fotoelektrokatalisis .....	68

## DAFTAR LAMPIRAN

Lampiran 1. Skema sistim sensor COD .....	73
Lampiran 2. Data Percobaan COD Konvensional ” <i>Closed Refluks Colorimetry Method</i> ” .....	74
Lampiran 3. Perhitungan Nilai COD Teoritis Senyawa Glukosa .....	75
Lampiran 4. Perhitungan Nilai COD Teoritis Senyawa Asam Oksalat.....	76
Lampiran 5. Perhitungan Nilai COD Teoritis Senyawa KHP .....	77
Lampiran 6. Perhitungan Nilai COD Teoritis Senyawa Asam Benzoat.....	78



# BAB I

## PENDAHULUAN

### 1.1 Latar Belakang

Perkembangan dunia industri yang sangat pesat selain memberikan banyak manfaat dalam meningkatkan kualitas hidup juga memberikan dampak yang serius terhadap lingkungan sekitar. 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. Sebagian besar dari air alami, air domestik, dan air industri mengandung zat organik. Sekalipun pada konsentrasi yang rendah, zat organik dapat menyebabkan penurunan kadar oksigen dalam air. Karena itu penentuan kandungan zat organik dalam air maupun air limbah merupakan salah satu parameter penting untuk menentukan kualitas air.

Saat ini ada dua metode analisis standar yang telah digunakan untuk penentuan kebutuhan oksigen di air yaitu BOD (*Biochemical Oxygen Demand*) dan COD (*Chemical Oxygen Demand*). Kedua metode tersebut berhubungan dengan kebutuhan oksigen untuk mendegradasi zat organik yang ada pada sampel. Jika proses oksidasinya dilakukan secara biologi dengan bantuan mikroorganisme maka parameternya disebut BOD. Sedangkan jika oksidasi dilakukan secara kimia dengan menggunakan oksidator kuat seperti dikromat maka parameternya disebut COD.

Metode COD lebih akurat dan lebih cepat daripada metode BOD, karena itu metode COD lebih disukai untuk penentuan kebutuhan oksigen dalam air yang terpolusi tinggi dan merupakan metode standar yang digunakan oleh banyak negara untuk pengujian polutan organik. Berdasarkan oksidator yang digunakan, ada dua metode standar COD yaitu metode dikromat dan metode permanganat. Metode dikromat lebih akurat dan *reproducible* karena daya oksidasinya yang kuat. Meskipun telah digunakan secara luas dan telah dijadikan sebagai metode standar oleh APHA (*American Public Health Association*) dan EPA (*Environmental Protection Agency*) namun metode ini memiliki beberapa kekurangan yaitu kondisi eksperimen yang cukup membahayakan (memerlukan suhu dan tekanan tinggi),



waktu analisis yang lama (2-4 jam), menggunakan bahan yang korosif ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) serta pereaksi yang sangat toksik ( $\text{Hg(II)}$  dan  $\text{Cr(VI)}$ ) dan mahal ( $\text{Ag}_2\text{SO}_4$ ) dan sulit untuk dibuat otomatis (Zhao, H., et.al., 2004, dan Zhang, S., et al, 2006)

Karena keterbatasan metode analisis COD konvensional tersebut, berbagai usaha telah dikembangkan untuk mengatasi kekurangan yang ada. Usaha tersebut terbagi menjadi dua yaitu, pertama usaha yang masih berbasis pada metode oksidasi konvensional tetapi lebih disederhanakan dan dapat diotomatisasi. Usaha kedua adalah kegiatan yang berbasis pada oksidasi elektrokatalitik dari zat organik, yaitu melakukan pengukuran COD secara elektrokimia. Usaha yang kedua ini lebih menarik perhatian karena sifatnya yang sederhana, cepat, langsung dan mudah diotomatisasikan. *LAR GmbH* sebuah perusahaan instrumen di Jerman telah mengembangkan dan membuat instrumen COD secara elektrokimia yang menggunakan anoda  $\text{PbO}_2$ , yang telah berhasil diterapkan pada sistem monitoring online otomatis.

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

- Meskipun daya oksidasi dari elektroda dapat diatur, tetapi pengaturan overpotensial yang tinggi dari oksidasi elektrokimia senyawa organik pada elektroda menyebabkan laju oksidasi air lebih cepat daripada laju oksidasi senyawa organik, sehingga *signal* oksidasi senyawa organik tertutup oleh *signal* oksidasi air. Ini sangat mempengaruhi sensitivitas, resolusi, reproduibilitas, dan akurasi hasilnya.

- Hampir tidak mungkin untuk menggunakan elektroda *inert* yang normal untuk mendapatkan nilai COD yang akurat.
- Daya oksidasi elektroda dibatasi oleh daya oksidasi elektrokatalis. Sampai saat ini belum ada elektrokatalis yang mempunyai daya oksidasi yang mampu mengoksidasi polutan organik yang mempunyai spektrum luas. Sampai saat ini seluruh metode COD yang berbasis pada oksidasi elektrokimia termasuk instrumen yang sudah komersial, hanya mampu mengoksidasi fraksi senyawa organik yang sangat sedikit. (Zhao, H., et al, 2006, Jiang, D, 2004).

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

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

Pada tahun 2004, Zhao, H. et al. juga mengembangkan metode analisis COD yang berbasis pada fotoelektrokatalisis yang disebut PeCOD (*Photoelectrochemical Chemical Oxygen Demand*) namun ternyata masih memiliki batas linier yang rendah

yaitu 0–200 mg/L O<sub>2</sub>, sehingga perlu dicobakan dengan sistem yang berbeda sehingga diharapkan mampu menganalisis COD pada kisaran yang lebih luas.

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 *signal* 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 cukup 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. Sementara itu, 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. 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.

Selanjutnya, Fitri (Fitri Amalia, 2011) melakukan 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. Pada penelitian ini, pengembangan akan dilakukan pada metoda yang sama dengan menggunakan sistem alir, selain itu investigasi pemakaian metode standar adisi akan digunakan untuk menentukan nilai COD pada sampel. Pemanfaatan metode standar adisi dilakukan untuk meminimalisasikan pengaruh perbedaan matrik akibat perbedaan komposisi sampel.

## 1.2 Rumusan Masalah

Pada penelitian sebelumnya telah berhasil dilakukan penentuan COD dengan menggunakan sistem batch dengan  $\text{TiO}_2$  sebagai oksidator dan SnO-F sebagai substrat penghantar (*IWCGT*) dan memanfaatkan metode standar adisi untuk menentukan nilai COD pada sampel. Metoda standar adisi dapat dimanfaatkan untuk meminimalkan gangguan matrik sampel dalam pengelolaan pengambilan *signal* analitik penentuan COD secara fotoelektrokatalisis. Untuk optimasi pengukuran perlu ditetapkan bagaimana karakteristik probe untuk sistem alir dan pengaruh pemakaian standar adisi. Dalam penelitian ini akan diinvestigasi probe sensor COD sistem alir dan pemakaian standar adisi.

## 1.3 Tujuan

Penelitian ini bertujuan untuk mengembangkan COD *probe* berbasis fotoelektrokatalisis  $\text{TiO}_2$  untuk sistem alir serta menguji pengaruh penggunaan metode standar adisi untuk mengukur COD secara cepat dan akurat.

## 1.4 Hipotesa

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

## 1.5 Ruang Lingkup Penelitian

Penelitian ini akan mempelajari karakteristik keluaran arus cahaya sensor COD terhadap beberapa senyawa organik dan sampel limbah cair dengan menggunakan sistem fotoelektrokatalisis sistem alir dan investigasi pemakaian standar adisi dalam pengembangan metoda baru penentuan COD berbasis fotoelektrokimia.

## BAB II

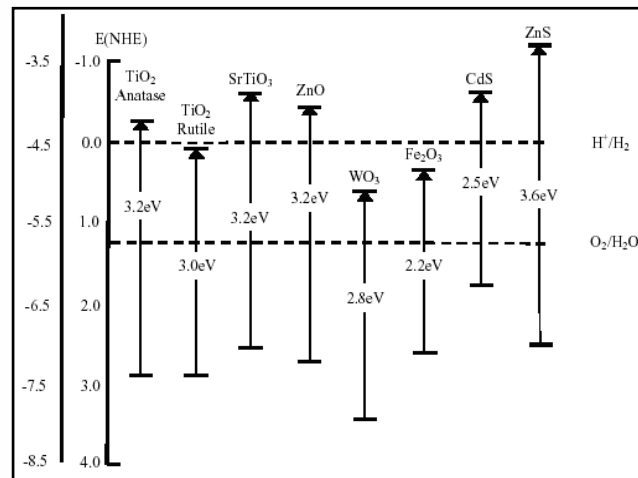
### TINJAUAN PUSTAKA

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

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

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

Berdasarkan ukuran partikelnya semikonduktor terbagi menjadi dua, yaitu semikonduktor partikulat (ukuran partikelnya nanometer-submikrometer) dan sistem semikonduktor bulk yang berukuran makro (Morrison, S.R., 1990; Pleskov, Y.V., Gurevich, Y.Y., 1986). Penggunaan bahan semikonduktor berukuran nano akan meningkatkan efisiensi penerimaan cahaya sehingga efisiensi sistem juga meningkat (Hoffmann, M.R.et.al., 1995).



[sumber : Wade J.,2005]

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

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

TiO<sub>2</sub> merupakan katalis yang banyak dipilih untuk proses fotokatalitik karena (Serpone, N., et al, 1989; Mills, A., et al, 1997)

- *Inert* secara biologi dan kimia
- Stabil terhadap korosi akibat foton dan kimia
- Mempunyai daya oksidasi yang tinggi ( $E=3,1\text{V vs SHE}$ )
- Tidak beracun
- Harganya relatif murah

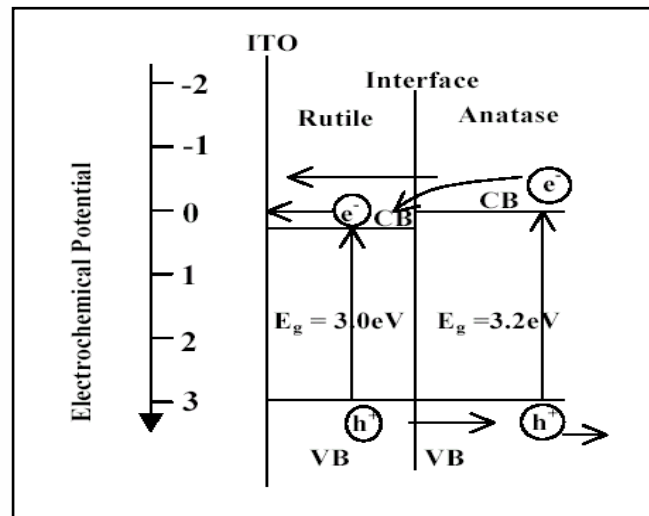
TiO<sub>2</sub> mempunyai tiga macam struktur kristal, yaitu rutil, brookite, dan anatase. Brookite merupakan bentuk yang paling tidak stabil, sulit dipreparasi sehingga jarang digunakan pada fotokatalitik (Fujishima, A., et al, 1999; Jiang, D., 2004). Titanium dioksida (TiO<sub>2</sub>) jenis anatase lebih fotoaktif dari pada jenis rutil. Hal tersebut karena luas permukaan anatase lebih besar dari pada rutil, sehingga sisi aktif per unit

anatase lebih besar dari pada rutil dan adanya perbedaan struktur pita energi.  $\text{TiO}_2$  jenis anatase mempunyai celah energi 3,2 elektron volt (eV) yang sebanding dengan cahaya UV,  $\lambda = 388$  nm, sedangkan energi celah pita untuk  $\text{TiO}_2$  jenis rutil adalah 3,0 elektron volt (eV) yang sebanding dengan cahaya UV,  $\lambda = 413$  nm.

Energi celah pita untuk semikonduktor menunjukkan energi minimum yang diperlukan untuk menghasilkan elektron pada pita konduksi, sehingga menghasilkan konduktivitas listrik dan *hole* pada pita valensi yang mengalami kekosongan elektron. *Hole* ini dapat bereaksi dengan air atau gugus hidroksil untuk menghasilkan radikal hidroksil ( $\bullet\text{OH}$ ). *Hole* dan radikal hidroksil merupakan zat pengoksidasi yang sangat kuat, yang dapat digunakan untuk mengoksidasi sebagian besar material organik. Tingkat energi celah pita untuk anatase 0,2 eV lebih tinggi bila dibandingkan dengan rutil. Energi pita valensi untuk anatase dan rutil keduanya mirip, yang sangat rendah dalam diagram energi. Hal ini berarti bahwa kedua material tersebut mempunyai *hole* pita valensi yang bersifat oksidator kuat. Energi pita konduksi untuk rutil mendekati potensial yang diperlukan untuk mereduksi air menjadi gas hidrogen secara elektrolisis, tetapi untuk anatase diagram energinya lebih tinggi, sehingga kemampuan mereduksinya lebih tinggi. Dengan potensial reduksi sebesar itu  $\text{TiO}_2$  anatase dapat mereduksi molekul oksigen ( $\text{O}_2$ ) menjadi superoksida ( $\text{O}_2\bullet$ ) secara elektrolisis. Superoksida ini juga mempunyai sifat yang sama dengan radikal hidroksil dalam mendegradasi material organik (Mills, A., et al, 1997; Terzian, R, et al, 1998)

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





[sumber : Jiang, D., 2004]

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

## 2.2. Fotokatalisis pada Permukaan TiO<sub>2</sub>

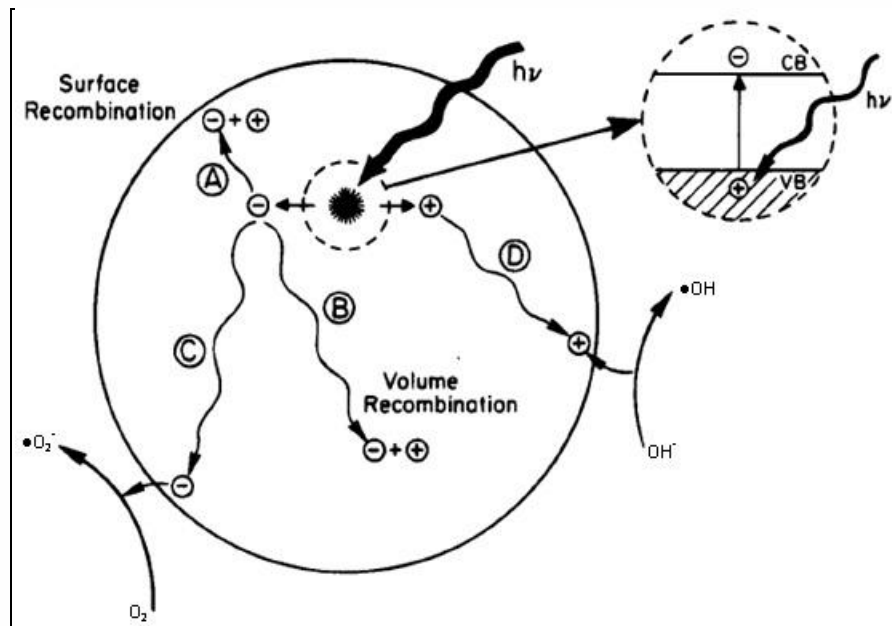
Interaksi antara sinar dan semikonduktor mempunyai aplikasi yang sangat luas. Salah satu diantaranya adalah pemanfaatan untuk reaksi oksidasi fotokatalisis dalam pengolahan limbah. Telah banyak dilaporkan studi degradasi berbagai zat organik yang dilakukan secara fotokatalisis menggunakan TiO<sub>2</sub>. Studi seperti itu pada umumnya melakukan upaya degradasi fotokatalitik dari bahan organik menggunakan sistem suspensi partikel TiO<sub>2</sub> dalam fasa cair. Studi lebih lanjut, sebagai respon atas kelemahan sistem suspensi, melibatkan pemakaian film TiO<sub>2</sub> yang diimobilisasikan pada berbagai substrat.

Lebih dari dua dekade yang lalu komunitas peneliti memperlihatkan ketertarikan yang sangat besar secara scientific dan engineering pada aplikasi fotokatalisis semikonduktor (Zhao, H., 2009; Jiang, D., 2004 dan Harper, J.C., 2001). Kemampuan komunitas peneliti dalam penyiapan atau fabrikasi nanopartikel TiO<sub>2</sub> baik dalam sistem katalis serbuk atau lapisan terimobilisasi telah menambah kemajuan ke arah realisasi aplikasi teknologi ini. Secara khusus patut dicatat adalah kemampuan menyediakan sistem katalis terimobilisasi yang mempunyai stabilitas secara kimia/fotokimia dan reaktivitas fotokatalisis yang sangat baik, serta mempunyai spektrum kemampuan oleh berbagai jenis senyawa organik.

Fujishima dan Honda (1972) melaporkan produksi  $H_2$  dari air dan arus listrik jika fotoanoda berupa kristal tunggal  $TiO_2$  dikenai sinar dengan panjang gelombang  $<415$  nm. Fenomena fotokatalisis pada permukaan oksida logam,  $TiO_2$  khususnya, banyak menarik perhatian para peneliti di seluruh dunia dalam bidang diversifikasi energi, sintesis senyawa organik, pengolahan air dan udara, dan pengembangan material baru yang bersifat khusus (Fujisima, A., 1999).

Secara umum, fenomena fotokatalisis pada permukaan  $TiO_2$  dapat dipahami dengan penjelasan sederhana berikut ini (lihat Gambar 2.3, untuk ilustrasi) jika  $TiO_2$  (suatu semikonduktor) dikenai cahaya ( $h\nu$ ) dengan energi yang sesuai, maka elektron ( $e^-$ ) pada pita valensi akan mengabsorpsi energi foton tersebut dan pindah ke tingkat energi yang lebih tinggi yaitu pada pita konduksi. Sebagai konsekuensinya akan meninggalkan lubang positif (hole<sup>+</sup>, disingkat sebagai  $h^+$ ) pada pita valensi. Sebagian besar pasangan  $e^-$  dan  $h^+$  ini akan berekombinasi kembali, baik dipermukaan (jalur A) atau di dalam bulk partikel (jalur B). Sementara itu sebagian pasangan  $e^-$  dan  $h^+$  dapat bertahan sampai pada permukaan  $TiO_2$  (jalur C dan D), dimana  $h^+$  dapat menginisiasi reaksi oksidasi dan di lain pihak  $e^-$  akan menginisiasi reaksi reduksi zat kimia yang ada disekitar permukaan  $TiO_2$  (Linsebigler, A.L, et al, 1995).

Pada prinsipnya reaksi oksidasi pada permukaan semikonduktor dapat berlangsung melalui donasi elektron dari substrat ke  $h^+$  (meninggalkan radikal pada substrat yang akan menginisiasi reaksi berantai), maupun secara tidak langsung melalui pembentukan radikal hidroksil ( $\bullet OH$ ) yang merupakan spesi oksidator kuat. Radikal hidroksil adalah spesi pengoksidasi kuat, pada pH = 1, memiliki potensial redoks sebesar 2,8 volt (relatif terhadap elektroda hidrogen Nernst). Potensial sebesar ini cukup kuat untuk mengoksidasi kebanyakan zat organik menjadi air, asam mineral dan karbon dioksida. Untuk titanium dioksida yang mempunyai celah energi sebesar 3,2 eV dapat diaktifkan dengan sinar UV (yang berenergi rendah, panjang gelombang sekitar 380 nm) dan menghasilkan spesi pengoksidasi pada permukaannya (Harper, J.C., et al, 2001).



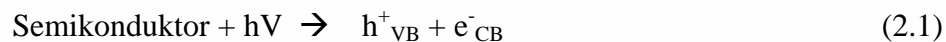
[sumber: Linsebigler, A.L, et al, 1995]

**Gambar 2.3.** Ilustrasi skematis proses fotoeksitasi dan deeksitasi pada suatu semikonduktor

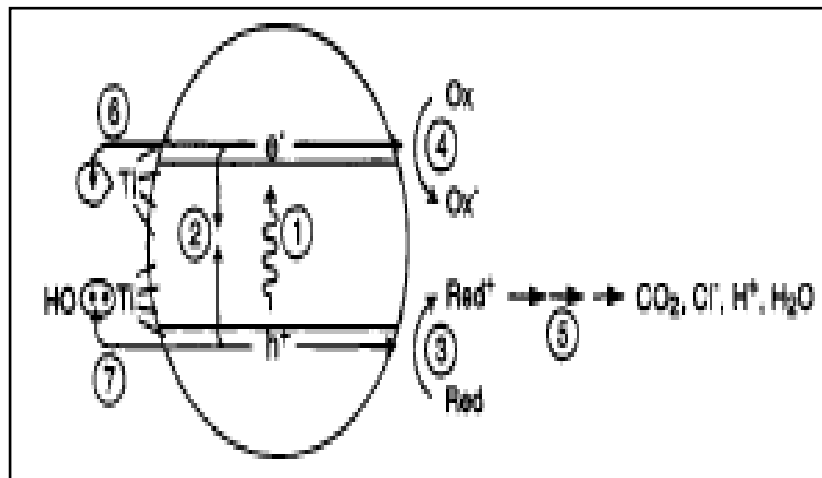
### 2.3 Mekanisme Fotokatalitik Semikonduktor TiO<sub>2</sub>

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

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



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



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

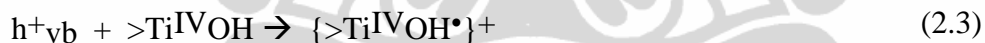
**Gambar 2.4.** Tahapan Mekanisme Fotokatalitik

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

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



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



Elektron pada pita konduksi terjebak pada permukaan metastabil

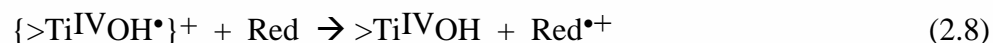


- ❖ Rekombinasi pembawa muatan (*charge carrier recombination*) dengan membebaskan energi dalam bentuk panas

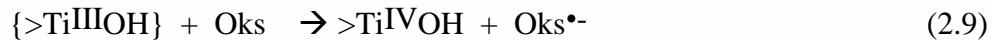


- ❖ Transfer muatan antarmuka

Reaksi oksidasi oleh *hole* pada pita valensi



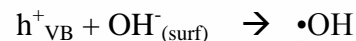
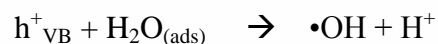
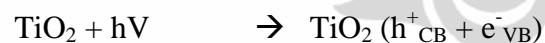
Reaksi reduksi oleh elektron pada pita konduksi



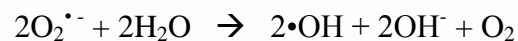
Keterangan:

- $> \text{TiOH}$  : permukaan  $\text{TiO}_2$  dalam keadaan terhidrat
- $e^-_{\text{CB}}$  : elektron pada pita konduksi
- $h^+_{\text{VB}}$  : lubang (*hole*) positif pada pita valensi
- $e^-_{\text{tr}}$  : elektron pada pita konduksi yang terjebak
- $(>\text{Ti}^{\text{IV}}\text{OH}\bullet)^+$  : lubang (*hole*) positif pada pita valensi yang terjebak di permukaan
- $(>\text{Ti}^{\text{III}}\text{OH})$  : elektron pita konduksi yang terjebak di permukaan
- red : donor elektron
- oks : akseptor elektron

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



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



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

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

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

Preparasi dan karakterisasi elektroda TiO<sub>2</sub> merupakan hal terpenting untuk mengetahui indikasi adanya keberhasilan aktivitas fotokatalitik TiO<sub>2</sub>. Aktivitas fotokatalitik TiO<sub>2</sub> tergantung pada struktur kristalin dari mikrostruktur TiO<sub>2</sub>, struktur kristal tersebut ditentukan pada saat preparasi dan teknik imobilisasinya. TiO<sub>2</sub> koloid dapat dibuat dengan beberapa metode (Jiang, D., 2004): (i) kondensasi di bawah gas *inert*, (ii) sintesis nyala dengan oksidasi TiCl<sub>4</sub>, (iii) sintesis oksidasi hidrotermal dari logam Ti. (iv) pengendapan hidrolitik dari titanium alkoksida atau garam titanium (metode *sol-gel*). Ketertarikan secara khusus pada pendekatan *sol-gel* adalah karena memungkinkan mengukur komposisi dan mikrostrukturnya melalui perkursor kimianya dan kondisi proses. Metode *sol-gel* menghasilkan homogenitas kimiawi yang baik dan struktur metastabil pada suhu reaksi yang rendah (Bosc, F., 2003 dan Bu, S. J., 2005). Pada penelitian ini metode *sol-gel* diadopsi untuk sintesis koloid TiO<sub>2</sub>.

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

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

Berbagai substrat digunakan untuk imobilisasi TiO<sub>2</sub> yang meliputi substrat non konduktif seperti gelas, silika dan substrat konduktif seperti gelas ITO (*indium tin oxide*), Ti dan logam mulia. Substrat non konduktif tidak dapat digunakan karena teknik elektrokimia membutuhkan substrat konduktif. Diantara substrat konduktif, Ti merupakan pilihan yang baik tetapi lapisan TiO<sub>2</sub> yang mempunyai hambatan tinggi tidak dapat dihindarkan sehingga terjadi komplikasi dengan sinyal fotoelektrokimia. Logam mulia mempunyai aktivitas elektrokatalitik yang bagus terhadap oksidasi air,

reduksi air dan reduksi oksigen. Jika *film* porous TiO<sub>2</sub> diimobilisasikan pada logam mulia maka akan terjadi proses elektrokimia murni pada sisi yang tidak terlapsi, sehingga menimbulkan komplikasi. Gelas ITO merupakan substrat yang baik karena memiliki over potensial yang tinggi terhadap oksidasi/reduksi air dan reduksi oksigen serta menghasilkan arus yang kecil sehingga dapat diabaikan dari proses elektrokimia murni.

Ada empat macam cara untuk imobilisasi TiO<sub>2</sub> pada permukaan substrat yaitu (Fujishima, A., Hashimoto, K., & Watanabe, T.,1999):

- *Dip coating*
- *Spin coating*
- *Screen printing*
- *Spray/spread coating*

**Tabel 2.1.** Metoda Pelapisan TiO<sub>2</sub> dan Bahan Penyangga

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

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

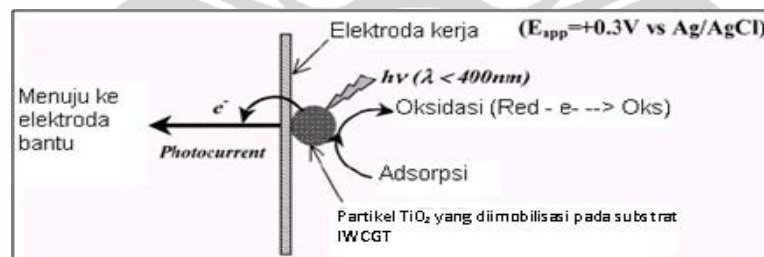
Metode *spread coating* biasanya sesuai untuk membuat lapisan *film* yang tebal sedangkan metode *dip coating* lebih sesuai untuk membuat lapisan yang tipis.



## 2.5. Fotoelektrokatalisis

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

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



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

**Gambar 2.5.** Diagram Proses Fotoelektrokatalisis

## 2.6. *Chemical Oxygen Demand (COD)*

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

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

### 2.6.1. **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.

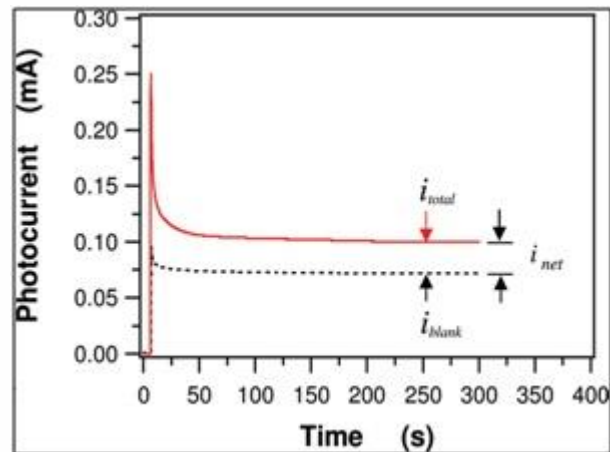
### 2.6.2. Metode Fotoelektrokatalis untuk Penentuan COD

Pengukuran COD dengan menggunakan metode fotoelektrokatalis didasari pada reaksi fotokatalisis yang terjadi pada permukaan TiO<sub>2</sub>. Fotokatalis TiO<sub>2</sub> berfungsi pengganti zat oksidator kimia pada metode dikromat. Degradasi dilakukan pada reaktor dengan menggunakan sistem elektrokimia sehingga diharapkan dapat memperkecil waktu degradasi dan memaksimalkan efisiensi degradasi.

Pada metode fotoelektrokatalis, *output* yang dihasilkan adalah arus cahaya (*photocurrent*) yang merupakan hasil dari proses fotokatalisis yang terjadi pada permukaan TiO<sub>2</sub> yang diamati dengan menggunakan voltametri maupun amperometri. Arus cahaya merupakan suatu implikasi dari banyaknya elektron yang mengalir setiap detiknya yang berhubungan langsung dengan konsentrasi zat yang didegradasi dalam larutan.

Pada larutan blanko (elektrolit) akan dihasilkan arus cahaya ( $i_{\text{blanko}}$ ) yang kecil, merupakan hasil dari oksidasi air. Dalam larutan yang mengandung senyawa organik maka arus cahaya ( $i_{\text{sampel}}$ ) yang dihasilkan merupakan hasil oksidasi dari senyawa organik dan air dimana arus cahaya akan turun seiring dengan berkurangnya konsentrasi senyawa organik dalam larutan. Pada saat terjadi kesetimbangan antara transfer massa dari larutan bulk ke permukaan elektroda dengan reaksi oksidasi pada permukaan elektroda akan dihasilkan arus cahaya pada keadaan *steady state*. Pada keadaan *steady state* tersebut, dilakukan pencatatan  $i_{\text{tot}}$  maupun  $i_{\text{blanko}}$ . Arus cahaya bersih ( $i_{\text{net}}$ ) pada proses degradasi senyawa organik merupakan hasil pengurangan arus cahaya ( $i_{\text{sampel}}$ ) dengan arus cahaya dari larutan blanko ( $i_{\text{blanko}}$ )

$$i_{\text{net}} = i_{\text{sampel}} - i_{\text{blanko}} \quad \dots\dots\dots (2.10)$$



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

**Gambar 2.6.** Photocurrent pada Sistem Fotoelektrokatalis dengan Tipe Degradasi “Non Exhaustive”

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

- Sebagian konsentrasi larutan bulk tetap konstan sebelum dan sesudah deteksi
- Seluruh senyawa organik pada permukaan elektroda dioksidasi secara stoikiometri
- Keseluruhan laju oksidasi fotokatalitik dikontrol oleh transfer massa senyawa organik ke permukaan elektroda dan dapat mencapai keadaan *steady-state* dalam jangka waktu tertentu (proses *mass transfer* pada keadan *steady state* terbatas).
- Bias potensial yang digunakan cukup untuk menarik semua *photoelectron* yang dihasilkan pada proses oksidasi fotokatalitik organik ke sirkuit eksternal (dengan efisiensi penarikan *photoelectron* 100 %).

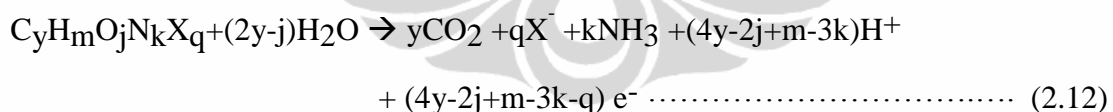
Proses degradasi fotoelektrokatalitik dalam sel lapisan tipis seperti elektrolisis bulk dimana 100% analit dielektrolisis sehingga hukum Faraday dapat digunakan untuk menghitung konsentrasi dengan mengukur muatannya.

$$Q = \int I_{ph} dt \dots\dots\dots (2.11)$$

Sifat yang terpenting adalah pada sistem lapisan tipis berlangsung degradasi sempurna sehingga hukum Faraday dapat digunakan dengan baik untuk menghitung tingkat degradasi. Penggunaan muatan untuk menyatakan proses degradasi dapat mengurangi faktor pengganggu pada larutan seperti laju transfer massa di larutan dan proses antarmuka seperti adsorpsi.

Dalam larutan blanko elektrolit, dihasilkan arus cahaya yang kecil yang merupakan hasil oksidasi fotokatalitik air. Arus cahaya turun dengan cepat ke arus *steady state* yang merupakan *steady state* oksidasi air. Dalam oksidasi KHP, dihasilkan arus cahaya yang besar yang merupakan hasil oksidasi fotokatalitik KHP dan oksidasi fotokatalitik air. Penurunan arus cahaya terus terjadi karena semakin habisnya senyawa organik dalam larutan akibat degradasi fotokatalitik. Ketika seluruh senyawa organik habis, arus cahaya turun ke arus cahaya yang sama dengan arus oksidasi air. Untuk menentukan degradasi fotokatalitik dari senyawa organik perlu pengukuran muatan bersih ( $Q_{net}$ ) karena degradasi fotokatalitik senyawa organik. Muatan bersih diperoleh dengan mengurangi muatan dari oksidasi fotokatalitik air terhadap muatan total karena oksidasi fotokatalitik senyawa organik dan air.

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



Jumlah elektron yang ditransfer pada mineralisasi sempurna;

$$n = 4y-2j+m-3k-q \dots\dots\dots (2.13)$$

Hubungan kuantitatif antara muatan bersih dengan konsentrasi substrat mengikuti hukum Faraday.

$$Q = n.F.V.C = (4y-2j+m-3k-q).F.V.C = k.C$$

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

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

$$Q = F.V.C_{eq} = k.C_{eq} \dots\dots\dots (2.14)$$

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

$$k = FV$$

Pada degradasi sempurna, Q merupakan ukuran jumlah total elektron yang dihasilkan dari mineralisasi sempurna seluruh senyawa di sampel. Karena 1 molekul oksigen equivalen dengan e elektron yang ditransfer ( $O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O$ ) maka Q dapat dengan mudah dikonversi menjadi konsentrasi oksigen sehingga nilai COD menjadi;

$$[COD] \text{ (mg/L } O_2) = \frac{Q}{4FV} \times 32000 \dots\dots\dots (2.16)$$

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

$$Q_{theo} = nFVC \dots\dots\dots (2.17)$$

Sehingga teoritis COD dapat dihitung dengan Q teoritis.

$$[COD] \text{ [mg/L } O_2] = \frac{Q_{theo}}{4FV} \times 32000$$

$$[COD] \text{ [mg/L } O_2] = 8000.n.C \dots\dots\dots (2.18)$$

### 2.6.3. 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 mengeliminasi dan meminimaliskan gangguan matriks yang ada dalam sampel. 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.

## 2.7. Sistim Alir

Sistim alir merupakan metoda analisis berdasarkan injeksi cairan sampel ke dalam aliran kontinyu tidak beruas dari suatu cairan yang sesuai. Injeksi sampel membentuk suatu zona hasil reaksi kimia, zona ini ditransportasikan menuju detektor dan langsung diukur absorbansi, potensial elektroda atau parameter fisika lainnya.

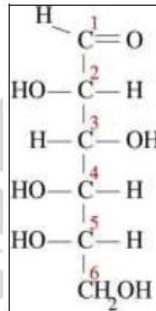
Sistem alir terdiri atas :

- **Unti Pengerak**  
Bagian ini berisi pereaksi pewarna atau cairan pembawa. Untuk melakukan tugas ini umumnya dibuat pompa peristaltik. Juga dapat digunakan labu gas bertekanan atau aliran berdasarkan gravitasi.
- **Tempat Injeksi Sampel**  
Biasanya merupakan katup berputar dengan tekanan rendah yang memungkinkan volume injeksi sampel tetap sama dengan pengulangan. Tempat injeksi sampel ini bervariasi, dari yang paling sederhana seperti cabang pada slang infus sampai sistem autoinjeksi (injeksi secara otomatis).
- **Sistem Pengukur atau Detektor**  
Detektor akan mengukur sinyal hasil reaksi antara sampel dengan pereaksi pembawa. Detektor yang dapat digunakan bermacam-macam tergantung tujuan percobaan. Detektor yang biasa digunakan adalah detektor spektroskopis (fotometer dan fluorometer), detektor elektrokimia (potensiometer dan voltameter), juga detektor spektroskopi atom.

- Sistem Pengolah Data  
Sinyal yang ditangkap oleh detektor akan diolah sistem ini sehingga diperoleh data yang diinginkan seperti arus (I).

## 2.8. Senyawa Uji

### 2.8.1. Glukosa



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

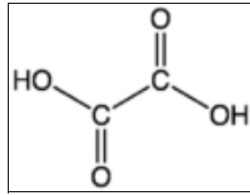
**Gambar 2.8.** Struktur Glukosa

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 aldehyd. Dari enam atom kardon 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.



### 2.8.2. Asam Oksalat

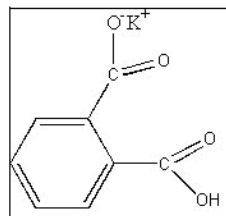


[sumber: [www.csvrgs.k12.va.us](http://www.csvrgs.k12.va.us)]

**Gambar 2.9.** 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.

### 2.8.3. KHP

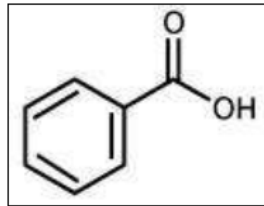


[sumber: [www.csvrgs.k12.va.us](http://www.csvrgs.k12.va.us)]

**Gambar 2.10.** Struktur KHP

KHP (Kalium Hidrogen Phtalat) 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*.

#### 2.8.4. Asam Benzoat



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

**Gambar 2.11** Struktur asam benzoate

Asam benzoat ( $C_6H_5COOH$ ) merupakan asam karboksilat aromatic 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 III METODOLOGI RISET

### 3.1. Bahan

Bahan yang digunakan dalam penelitian ini adalah: titanium tetra isopropoksida (TTiP), dietanol amin (DEA), polietilen glikol (PEG), asam klorida pekat, asam flourida, asam nitrat, natrium nitrat ( $\text{NaNO}_3$ ), kalium dikromat ( $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ), kalium klorida, lem kaca silane, asam sulfat pekat, perak (II) sulfat, merkuri (II) sulfat, aquades, asam benzoat, asam oksalat, glukosa, kalium hidrogen phtalat (KHP).

### 3.2. Peralatan

Peralatan yang digunakan selama penelitian antara lain, alat *dip coating*, tabung gelas dengan diameter dalam  $\pm 3$  cm dan panjang tabung 5 cm, digital multimeter (Protek 506), neraca analitik, tanur (Nobertherm), potensiostat (Edaq EA161) yang dihubungkan dengan komputer, reaktor UV, reaktor COD, alat gelas dan Spektrometer UV-Vis.

### 3.3. Prosedur Kerja

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

Sol  $\text{TiO}_2$  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.

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

Preparasi dilakukan dengan melarutkan 16,920 gram  $\text{SnCl}_2$  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  $400^\circ\text{C}$  selama 1 jam. Setelah dingin, tabung dipotong setinggi 3 cm dari mulut tabung.

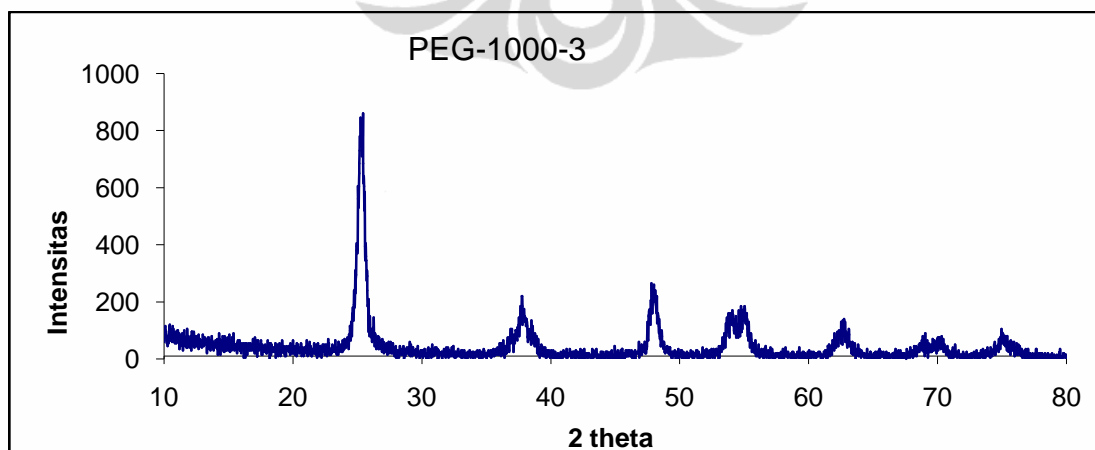
### 3.3.3 Immobilisasi $\text{TiO}_2$

IWCGT dicelupkan ke dalam koloid  $\text{TiO}_2$  selama 2 menit dan dikeringkan pada suhu kamar selama 1 jam. Selanjutnya, IWCGT dipanaskan dalam tanur pada suhu  $450^\circ\text{C}$  selama 1 jam.

### 3.3.4. Karakterisasi $\text{TiO}_2$

#### 3.3.4.1. Karakterisasi dengan XRD

Berdasarkan penelitian yang telah dilakukan oleh bapak Surahman, analisis kristal  $\text{TiO}_2$  dengan alat XRD (*X-Ray Diffraction*) bertujuan untuk mendapatkan informasi struktur kristal  $\text{TiO}_2$  hasil sintesis. Katalis  $\text{TiO}_2$  yang dianalisis adalah hasil sintesis  $\text{TiO}_2$  dengan metode *sol-gel* yang menggunakan PEG-1000 dan suhu kalsinasi  $450^\circ\text{C}$ .



[sumber: Hedi Surahman, 2004]

**Gambar 3.1.** Difraktogram Hasil Analisis XRD pada  $\text{TiO}_2$  Sintesis Menggunakan PEG-1000

Gambar 3.1 memperlihatkan bahwa kristal anatase terbentuk pada TiO<sub>2</sub> hasil sintesis TTiP dan PEG dengan suhu kalsinasi 450°C. Pola difraksi terlihat puncak khas anatase pada  $2\theta = 25,34^\circ$  dan di beberapa puncak yang lain. Muncul pula sedikit puncak brokrite di  $2\theta = 37,78^\circ$ . Selanjutnya untuk puncak-puncak yang lain menunjukkan bahwa kesemuanya adalah pola difraksi TiO<sub>2</sub> anatase sesuai dengan standar JCPDS.

Pada Gambar 3.1. terlihat bahwa hasil sintesis memberikan puncak pada sudut  $2\theta$  yang merupakan puncak khas anatase. Untuk mengetahui ukuran kristalit TiO<sub>2</sub> hasil sintesis digunakan persamaan Debye-Scherrer, dimana :

$$D = \frac{k \lambda}{B \cos \theta}$$

Dimana : D = unit kristal, Å

K = Faktor bentuk Kristal = 0.9

$\lambda$  = panjang gelombang X-Ray, (Cu K $\alpha$  = 1,5406 nm)

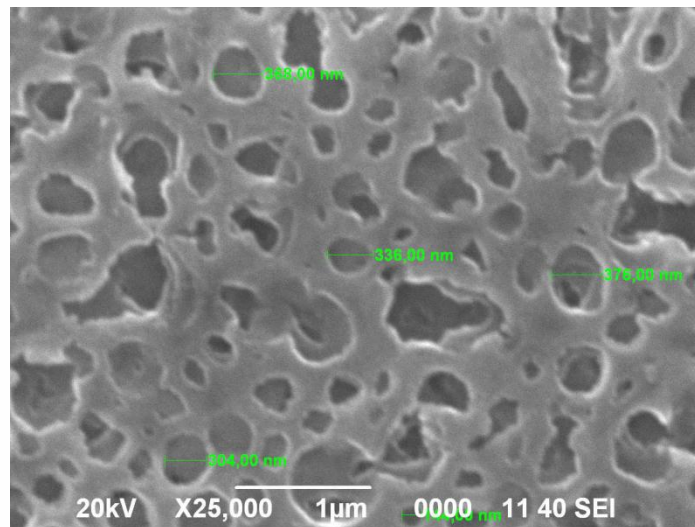
$\theta$  = sudut difraksi yang teramati

B = garis lebar setengan puncak tertinggi (rad)

Dari perhitungan dengan persamaan di atas, diperoleh ukuran kristalid TiO<sub>2</sub> hasil sintesis yaitu 11,23 nm.

#### 3.3.4.2. Karakterisasi dengan SEM

Berdasarkan penelitian yang telah dilakukan oleh bapak Surahman, dari hasil karakterisasi SEM yang disajikan dalam Gambar 3.2. dapat dilihat bentuk morfologi TiO<sub>2</sub> berbentuk *spherical*, sama seperti hasil yang diperoleh oleh peneliti sebelumnya (Vijayalakshmi, 2010) bahwa Kristal TiO<sub>2</sub> anatase memiliki bentuk *spherical*. Dapat dilihat pada Gambar SEM di bawah, bahwa lapisan TiO<sub>2</sub> yang diperoleh sudah homogen.



[sumber: Hedi Surahman, 2004]

**Gambar 3.2.** Foto SEM TiO<sub>2</sub> – PEG 1000

Hasil penelitian (Gambar 3.2) terlihat TiO<sub>2</sub> tersebar secara merata di permukaan plat kaca, dan rata-rata ukuran pori partikel yang diperoleh 346 nm, dan dari hasil perhitungan data XRD menggunakan persamaan Scherrer diperoleh ukuran partikel TiO<sub>2</sub> 11,23 nm. Ukuran pori yang besar dikarenakan pada film yang dilapisi berulang-ulang terjadi penggabungan partikel-partikel saat pengulangan pelapisan. Akibatnya rerata ukuran pori partikel berdasar pada foto SEM relatif lebih besar.

### 3.3.5. Pembuatan Probe COD

Probe COD dibuat dengan menggunakan IWCGT yang telah dilapisi TiO<sub>2</sub> dan disusun oleh tiga elektroda, yaitu:

1. Elektroda kerja TiO<sub>2</sub>

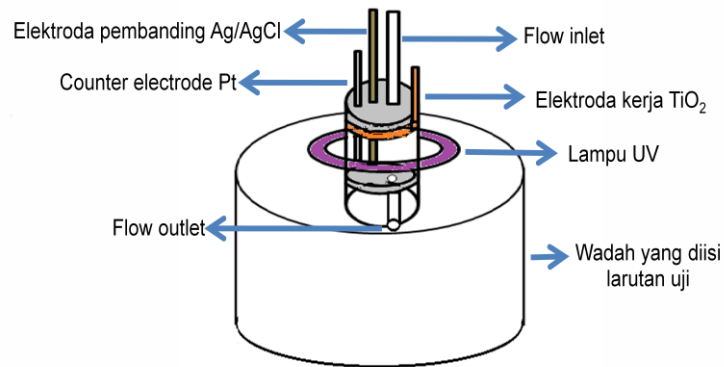
Elektroda kerja terbuat dari IWCGT yang telah dilapisi TiO<sub>2</sub> pada bagian bawahnya. Sedangkan pada bagian atas yang tidak terlapisi TiO<sub>2</sub> ditempelkan kawat tembaga dari kabel dengan menggunakan lem perak.

2. Elektroda counter Karbon

3. Elektroda referens Ag/AgCl

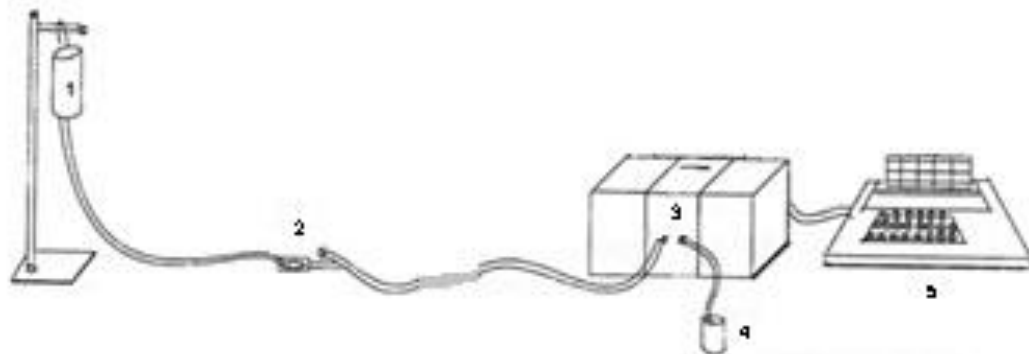
Kawat Ag dimasukkan ke dalam pipa yang diisi dengan elektrolit KCl ,35 M.

Kawat Ag/AgCl sudah tersedia pada potensiostat.



**Gambar 3.3.** Probe Sensor COD

### 3.3.6. Skema Sistim Alir



**Gambar 3.4.** Skema Sistim Alir

Keterangan :

1. Tabung infus berisi larutan elektrolit  $\text{NaNO}_3$
2. Tempat injeksi sampel
3. Sel fotoelektrokatalisis
4. Tempat pembuangan sampel
5. Recorder (Potensiotat)

### 3.3.7. Persiapan 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 5000 ppm dibuat dengan melarutkan 1,25 gram glukosa ke dalam labu 250 mL. Kemudian dipipet 2 mL ke dalam labu 100 mL sehingga didapatkan larutan uji 100 ppm glukosa. Dari larutan tersebut dipipet masing-masing 0,5; 2,5; 5; 10; 20 dan 40 mL ke dalam labu 50 mL sehingga didapatkan larutan uji 1, 5, 10, 20, 40, dan 80 ppm glukosa. Setelah itu, dari larutan glukosa 5000 ppm dipipet masing-masing 0,5; 0,8; 1; 2; 4 dan 8 mL ke dalam labu 50 mL sehingga didapatkan larutan uji 50, 80, 100, 200, 400, 600 dan 800 ppm glukosa.

Larutan asam oksalat 5000 ppm dibuat dengan melarutkan 1,25 gram glukosa ke dalam labu 250 mL. Kemudian dipipet 2 mL ke dalam labu 100 mL sehingga didapatkan larutan uji 100 ppm asam oksalat. Dari larutan tersebut dipipet masing-masing 0,5; 2,5; 5; 10; 20 dan 40 mL ke dalam labu 50 mL sehingga didapatkan larutan uji 1, 5, 10, 20, 40, dan 80 ppm asam oksalat. Setelah itu, dari larutan asam oksalat 5000 ppm dipipet masing-masing 0,5; 0,8; 1; 2; 4 dan 8 mL ke dalam labu 50 mL sehingga didapatkan larutan uji 50, 80, 100, 200, 400, 600 dan 800 ppm asam oksalat.

Larutan KHP 5000 ppm dibuat dengan melarutkan 1,25 gram glukosa ke dalam labu 250 mL. Kemudian dipipet 2 mL ke dalam labu 100 mL sehingga didapatkan larutan uji 100 ppm KHP. Dari larutan tersebut dipipet masing-masing 0,5; 2,5; 5; 10; 20 dan 40 mL ke dalam labu 50 mL sehingga didapatkan larutan uji 1, 5, 10, 20, 40, dan 80 ppm KHP. Setelah itu, dari larutan KHP 5000 ppm dipipet masing-masing 0,5; 0,8; 1; 2; 4 dan 8 mL ke dalam labu 50 mL sehingga didapatkan larutan uji 50, 80, 100, 200, 400, 600 dan 800 ppm KHP.

Larutan asam benzoat 1000 ppm dibuat dengan melarutkan 0,25 gram glukosa ke dalam labu 250 mL. Kemudian dipipet 10 mL ke dalam labu 100 mL sehingga didapatkan larutan uji 100 ppm asam benzoat. Dari larutan tersebut dipipet masing-masing 0,5; 2,5; 5; 10; 20 dan 40 mL ke dalam labu 50 mL sehingga didapatkan



larutan uji 1, 5, 10, 20, 40, dan 80 ppm asam benzoat. Setelah itu, dari larutan asam benzoat 5000 ppm dipipet masing-masing 0,5; 0,8; 1; 2; 4 dan 8 mL ke dalam labu 50 mL sehingga didapatkan larutan uji 50, 80, 100, 200, 400, 600 dan 800 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 dan larutan standar 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 dan larutan standar KHP dibuat dengan menambahkan masing-masing 10 ml larutan sampel tiruan berupa larutan KHP 10 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 dan larutan standar 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 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 10 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 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.

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 glukosa 50 ppm ke dalam labu ukur yang sama dan diencerkan hingga tanda batas.

### 3.3.8. 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.

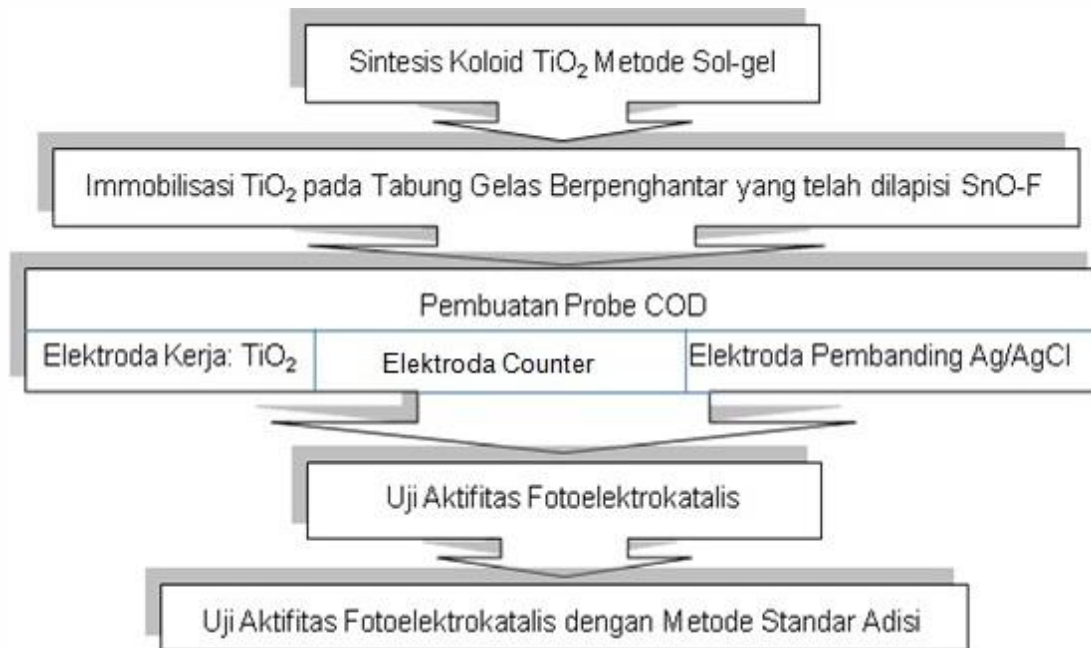
### 3.3.9. Penentuan *Chemical Oxygen Demand (COD)* Metode Standar secara Kolorimetri

Penentuan COD dilakukan dengan menggunakan sistem refluks tertutup dengan metode kalorimetri. Terlebih dahulu disiapkan reagen pereaksinya yaitu (i) reagen *digestion*: 500 mL aquades ditambahkan ke dalam 10,216 g K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, dikeringkan pada suhu 103°C selama 2 jam, kemudian ditambahkan 16,7 mL H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> dan 3,33 g HgSO<sub>4</sub>. (ii) Reagen asam sulfat: tambahkan Ag<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ke dalam H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> pekat dengan perbandingan 5,5 g Ag<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/kg H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. (iii) Standar KHP: keringkan KHP bubuk pada suhu 120°C dan larutkan 42,5 mg KHP ke dalam 100 mL aquades. KHP memiliki COD<sub>teori</sub> sebesar 1,176 mg O<sub>2</sub>/mg dan larutan ini mempunyai COD<sub>teori</sub> sebesar 500 µg O<sub>2</sub>/mL.

Setelah reagen disiapkan, pertama-tama dilakukan pencucian tabung reaksi dengan H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 20 % sebelum digunakan, setelah itu tabung reaksi yang telah dicuci ditambahkan 2,5 ml sampel, 1,5 ml larutan *digestion* dikeringkan dan 3,5 ml reagen asam sulfat, kemudian ditutup dan dikocok dengan hati-hati. Sampel yang telah siap tersebut kemudian dimasukkan ke dalam *beaker* yang berisi oli dan dipanaskan selama 2 jam pada suhu 150°C untuk di destruksi. Sampel yang telah didestruksi kemudian didinginkan di udara terbuka sampai temperatur 35°C. Setelah dingin, larutan tersebut dikocok dengan hati-hati sampai semua endapan terpisah dari filtratnya dan diukur absorbansinya dengan spektrofotometer pada panjang gelombang 600 nm. Perlakuan yang sama juga dilakukan pada blanko. Nilai COD dihitung dari :

$$COD \text{ dalam } mg \text{ } O_2/L = \frac{mg \text{ } O_2 \text{ pada volume akhir } \times 1000}{ml \text{ sampel}}$$

### 3.4 Diagram Alir Penelitian

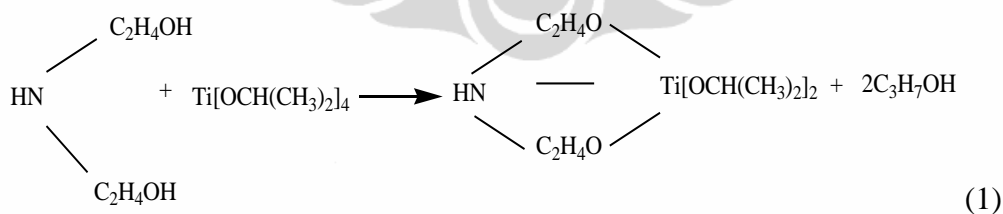


## BAB IV HASIL DAN PEMBAHASAN

### 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.

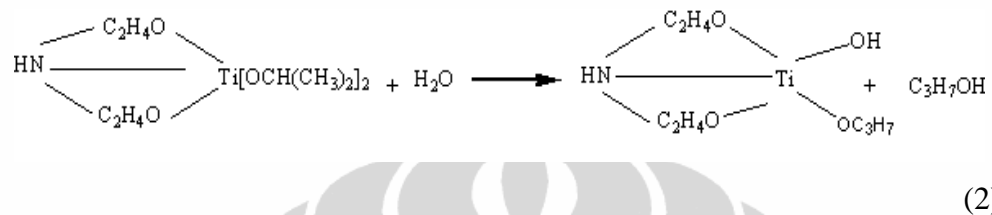
Pada penelitian ini, sol TiO<sub>2</sub> dibuat dengan metode *sol-gel* menggunakan titanium tetraisopropoksida (TTiP) sebagai prekursor, etanol sebagai pelarut, dan PEG 1000 sebagai *template*, sementara dietanolamin (DEA) berfungsi sebagai *complexing agent*. Pembuatan sol TiO<sub>2</sub> dengan metode sol-gel yaitu dengan menghidrolisis TTiP dalam etanol dan DEA. Proses tersebut dimulai dengan melarutkan DEA ke dalam etanol. Hal ini bertujuan agar campuran DEA lebih homogen. DEA sebagai *complexing agent* berfungsi untuk mengontrol laju hidrolisis, karena pembentukan kompleks ion Ti yang terlalu cepat, akan mengakibatkan porositas dan pembentukan pori yang rendah [Bu. et.al., 2005]. Reaksi pembentukan kompleks yang terjadi antara DEA dan TTIP yaitu:



Setelah campuran DEA dan etanol menjadi homogen, kemudian dilakukan penambahan TTIP. Setelah itu, campuran diaduk kembali selama 2 jam untuk menambah homogenitas dan mempercepat reaksi. Kemudian dilakukan proses hidrolisis dengan penambahan campuran etanol:air setetes demi setetes, dan kemudian ditambahkan PEG, lalu didiamkan dengan pengadukan selama 24 jam.

PEG yang berfungsi sebagai *template* juga ikut mempengaruhi pembentukan struktur pori TiO<sub>2</sub>. Semakin banyak jumlah PEG serta semakin besar bobot molekulnya akan menyebabkan ukuran pori yang terbentuk semakin besar [Bu. et.al., 2005].

Reaksi hidrolisis yang terjadi, yaitu:



Proses immobilisasi TiO<sub>2</sub> pada substrat gelas dilakukan menggunakan metode *dip coating*. Metode *dip coating* untuk membuat lapisan tipis TiO<sub>2</sub> pada dinding permukaan bagian dalam tabung gelas (*Inner Wall Conductive Glass Tube* atau IWC GT) telah banyak dilakukan karena lapisan tipis yang dihasilkan memiliki sifat transparan yang baik. Setelah proses *dip coating* selesai, tabung gelas mengalami kalsinasi dalam *furnace* dengan tujuan merekatkan lapisan TiO<sub>2</sub> dengan tabung gelas. Proses kalsinasi juga bertujuan untuk menghilangkan pelarut air yang kemungkinan masih tertinggal dan membentuk fase kristal anatase TiO<sub>2</sub>. Setelah terbentuk lapis tipis TiO<sub>2</sub> pada tabung gelas berpenghantar yang dilapiskan SnO-F, TiO<sub>2</sub> tersebut dapat dimanfaatkan sebagai elektroda kerja dalam rangkaian penelitian ini.



**Gambar 4.1.** Tabung gelas berpenghantar (*Inner Wall Conductive Glass Tube* atau IWC GT) yang telah dilapisi TiO<sub>2</sub> menggunakan metode *dip coating*

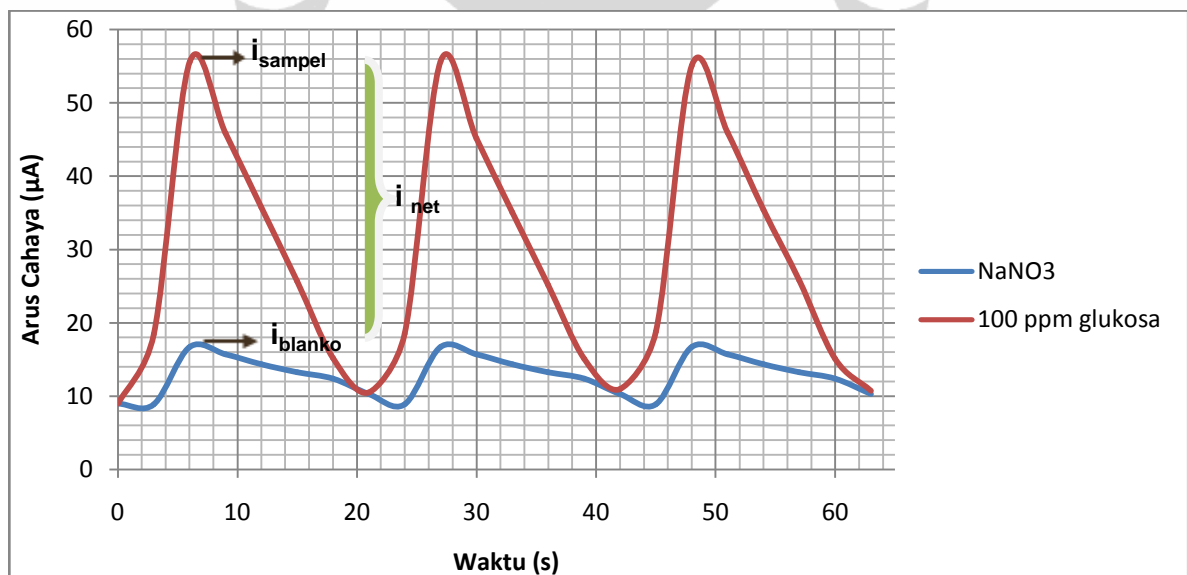
#### 4.2 Cara Penentuan Arus Bersih ( $i_{net}$ )

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 ( $i_{blanko}$ ). Bila sampel yang mengandung senyawa organik disuntikkan dan dialirkan melalui sel, puncak yang khas dapat diamati ( $i_{sampel}$ ). Dalam larutan yang mengandung senyawa organik maka arus cahaya ( $i_{sampel}$ ) yang dihasilkan merupakan hasil oksidasi total dari senyawa organik dan air dimana arus cahaya akan turun seiring dengan berkurangnya konsentrasi senyawa organik dalam larutan. Arus cahaya bersih ( $i_{net}$ ) pada proses degradasi senyawa organik merupakan hasil pengurangan arus cahaya total ( $i_{sampel}$ ) dengan arus cahaya dari larutan blanko ( $i_{blanko}$ ).

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

Muatan (Q), dihasilkan dari oksidasi organik, dapat diperoleh dengan integrasi  $i_{net}$  dengan waktu, yaitu:

$$Q = \int i_{net} dt$$



**Gambar 4.2.** Respon arus cahaya dari larutan blanko (0,1 M NaNO<sub>3</sub>) dan larutan yang mengandung elektrolit beserta glukosa

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

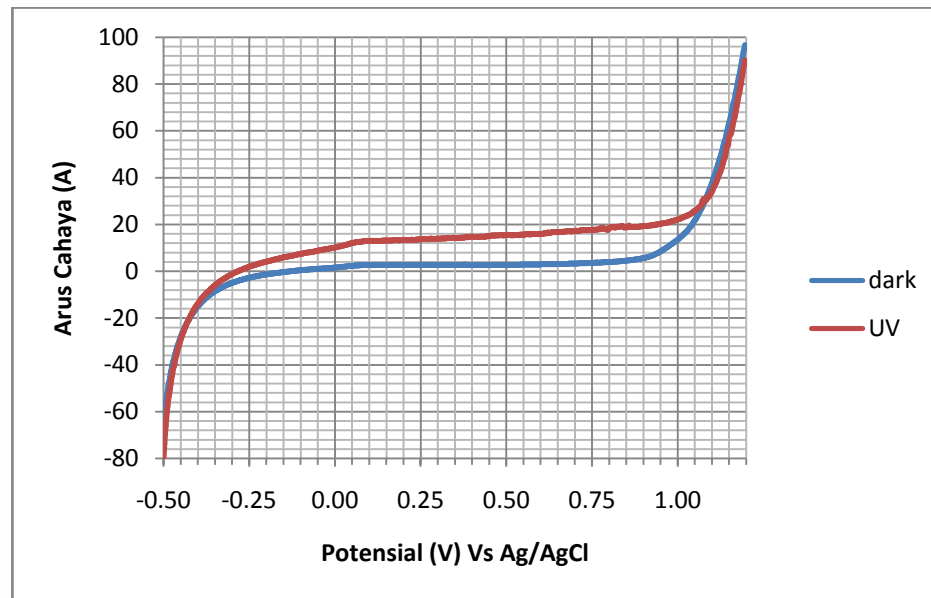
- Adsorbat lemah seperti glukosa, metanol, fenol.
- Adsorbat kuat seperti KHP (kalium hidrogen phtalat), asam oksalat, asam salisilat, asam malonat, asam benzoat.

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

#### **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 (Fitri, 2011). Sedangkan lebar (*width*) pengukuran sebesar 20 detik sehingga potensiostat akan membaca nilai arus cahaya yang dihasilkan setiap 20 detik selama 3000 detik waktu pengukuran. Pemilihan waktu pengukuran selama 3000 detik dilakukan agar dapat diinjeksikan sampel berkali-kali 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  $\pm 3$  cm yang permukaan bagian dalamnya telah dilapisi SnO-F dan  $\text{TiO}_2$ .

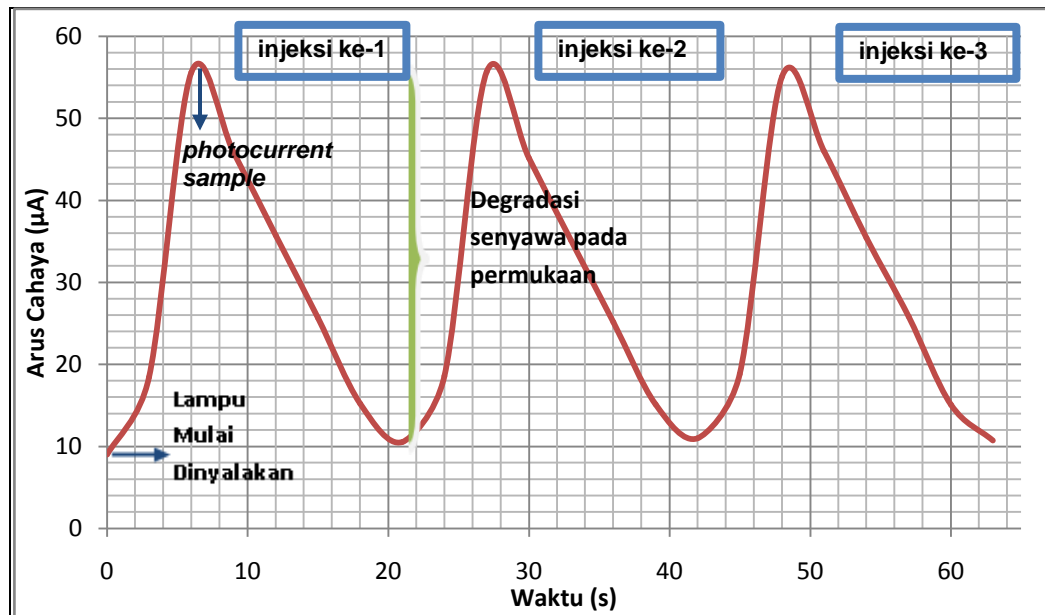




**Gambar 4.3.** Respon Arus Cahaya pada berbagai Bias diukur dalam Larutan Elektrolit  $\text{NaNO}_3$  0,1 M saat gelap (biru) dan dikenai sinar UV (merah)

Pada awal pengukuran, dilakukan pengukuran arus *background*, yaitu pada kondisi lampu UV dinyalakan dan sampel diinjeksikan. Hal ini dilakukan untuk mendapatkan hasil yang akurat, yakni agar diperoleh data dengan keseragaman waktu iluminasi diantara arus cahaya yang akan dibandingkan.

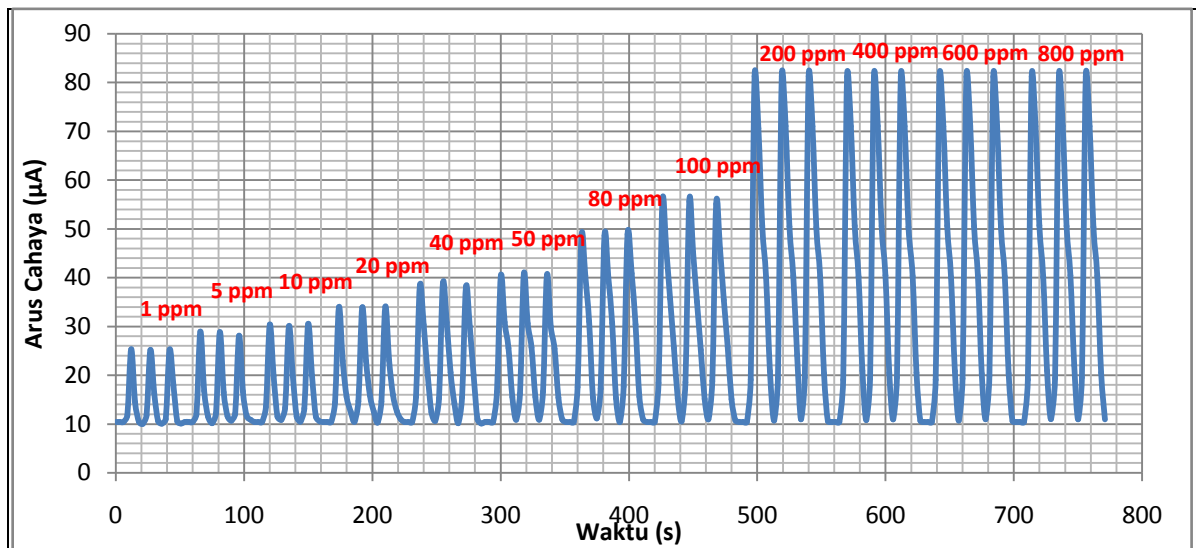
Pada Gambar 4.4 menunjukkan evolusi arus cahaya selama rentang waktu pengukuran. Saat awal pengukuran, lampu UV dihidupkan dan sampel diinjeksikan berkali-kali ke sel sehingga terjadi lonjakan arus yang besar yang menandakan terjadinya reaksi pada permukaan elektroda dan elektron yang mulai mengalir. Selanjutnya, arus yang dihasilkan akan semakin berkurang seiring dengan bertambah lamanya waktu pengukuran dan bertambahnya larutan elektrolit.



**Gambar 4.4.** Respon arus cahaya dari Sel fotoelektrokatalisis sistem alir pada injeksi sampel berulang.

#### 4.3.1. Respon Arus Cahaya terhadap Larutan Glukosa

Dalam penelitian ini digunakan glukosa murni yang umum digunakan dalam laboratorium sebagai salah satu senyawa uji. Glukosa merupakan senyawa adsorbat lemah dan penangkap *photohole* yang baik (*hole scavenger*) sehingga diharapkan menghasilkan degradasi yang baik. Alkohol dan karbohidrat mewakili senyawa organik penting yang terdapat pada air limbah, yang terikat lemah pada permukaan  $\text{TiO}_2$ , dan beberapa dari kelompok tersebut adalah penangkap radikal hidroksil yang bagus. Glukosa banyak dipilih sebagai senyawaan model untuk mempelajari oksidasi secara fotoelektrokatalisis sebagai senyawa yang teradsorb lemah pada elektroda porous  $\text{TiO}_2$ .



**Gambar 4.5.** Respon arus cahaya secara *Multi Pulse Amperometry* terhadap larutan glukosa dalam sistem alir

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

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 4.5. Gambar 4.5. di atas. Untuk mengetahui nilai arus cahaya dari glukosa ( $i_{net}$ ) maka nilai arus cahaya pada sampel dapat dikurangi dengan nilai arus cahaya larutan elektrolit  $\text{NaNO}_3$  steady state ( $i_{blank}$ )

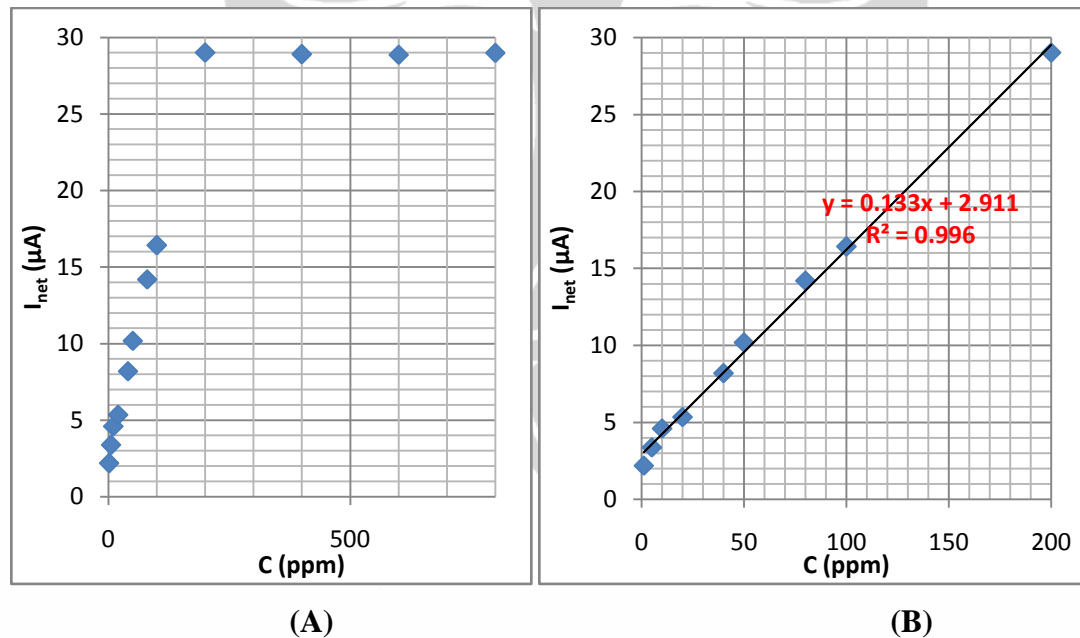
$$i_{net} = i_{sampel} - i_{blank}$$

Muatan (Q), dihasilkan dari oksidasi organik, dapat diperoleh dengan integrasi  $i_{net}$  dengan waktu, yaitu:

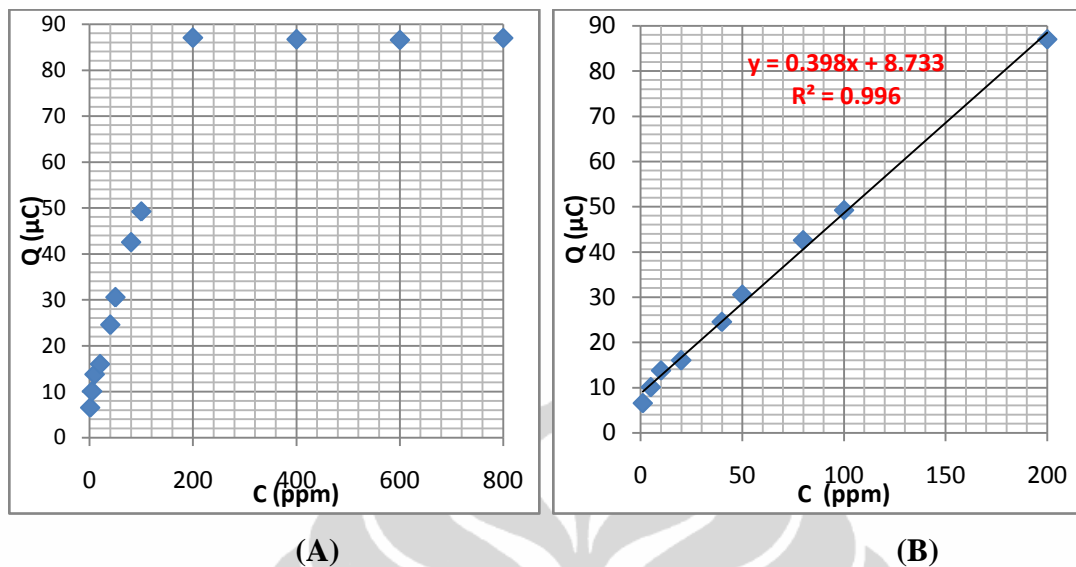
$$Q = \int i_{net} dt$$

Tabel 4.1. Respon arus cahaya bersih ( $i_{net}$ ) glukosa

Konsentrasi (ppm)	$I_{sampel}$ ( $\mu A$ )	$i_{blanko}$ ( $\mu A$ )	dt	$i_{net}$ ( $\mu A$ )	Q ( $\mu C$ )
1	14.71	12.52	3	2.18	6.55
5	15.90	12.52	3	3.37	10.12
10	17.14	12.52	3	4.62	13.86
20	18.40	13.06	3	5.34	16.02
40	21.24	13.06	3	8.19	24.56
50	23.24	13.06	3	10.18	30.55
80	27.25	13.06	3	14.20	42.59
100	29.50	13.09	3	16.41	49.24
200	42.10	13.09	3	29.01	87.04
400	41.98	13.09	3	28.89	86.68
600	41.95	13.09	3	28.86	86.59
800	42.08	13.09	3	29.00	86.99



**Gambar 4.6.** (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



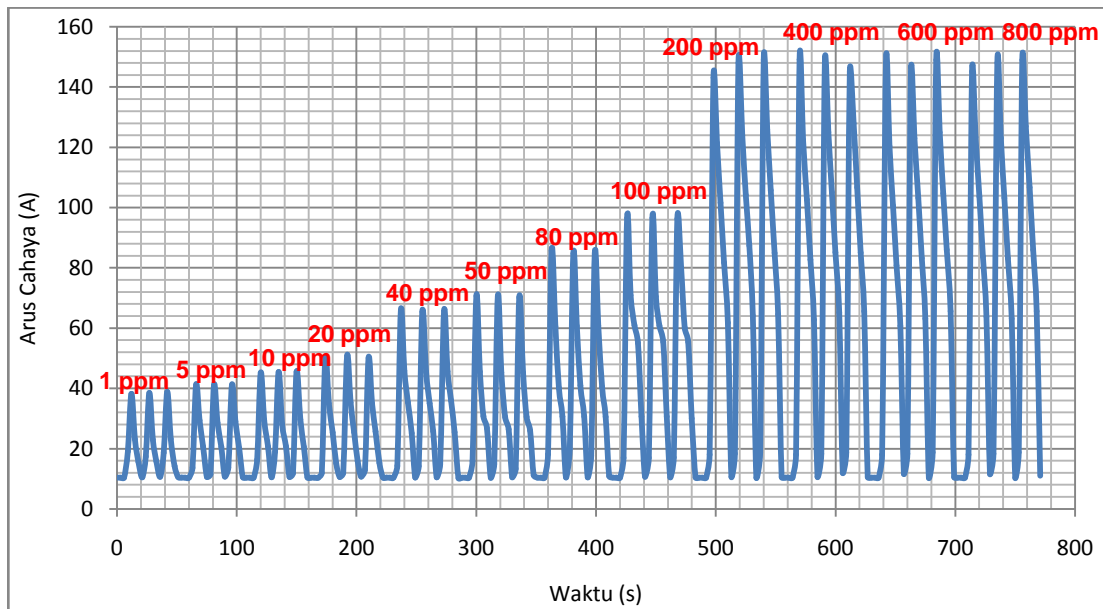
**Gambar 4.7.** (A) Kecenderungan kenaikan muatan glukosa (Q) seiring dengan kenaikan konsentrasi glukosa (B) Linieritas muatan glukosa (Q) terhadap konsentrasi glukosa pada rentang konsentrasi 1-200 ppm

Pada Gambar 4.7 terlihat muatan glukosa (Q) akan meningkat pula seiring dengan meningkatnya konsentrasi glukosa. Hal ini sesuai dengan Gambar 4.6 dimana arus cahaya bersih ( $i_{\text{net}}$ ) yang dihasilkan akan meningkat seiring dengan meningkatnya konsentrasi glukosa. Keadaan tersebut sesuai dengan persamaan Faraday dimana arus yang dihasilkan sebanding dengan konsentrasi senyawa.

Pada penelitian ini, kenaikan arus cahaya bersih ( $i_{\text{net}}$ ) akibat bertambahnya konsentrasi glukosa memiliki linieritas yang baik dengan nilai  $R^2 = 0,996$  pada rentang konsentrasi 1-200 ppm.

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

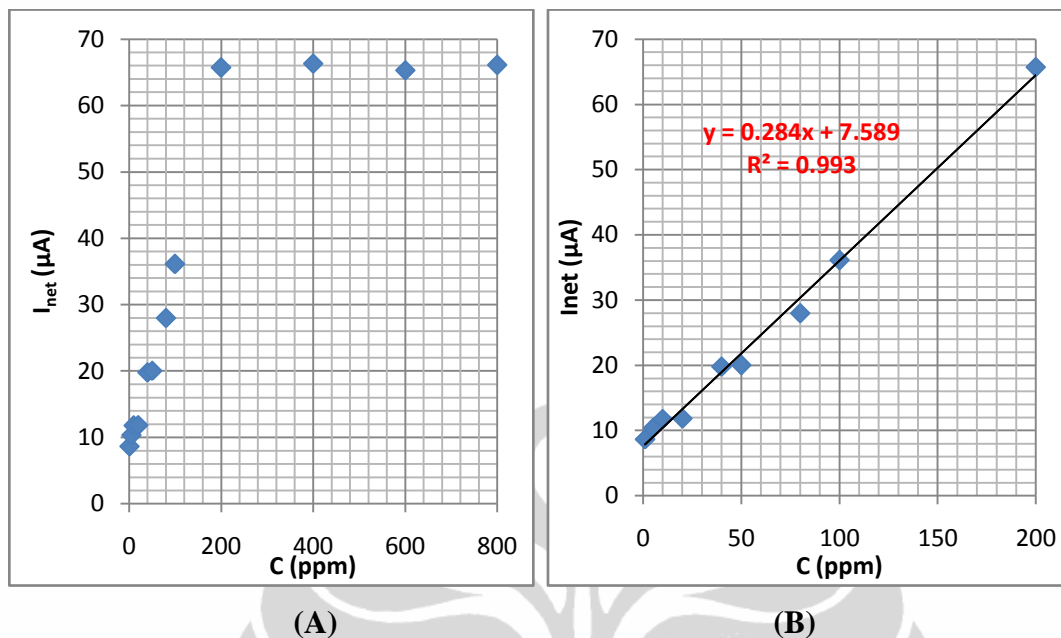
Asam oksalat merupakan asam dikarboksilat yang paling sederhana. Karena struktur yang sederhana tersebut maka asam oksalat akan terdegradasi oleh  $\text{TiO}_2$  dengan lebih cepat dan menghasilkan nilai arus cahaya yang tinggi.



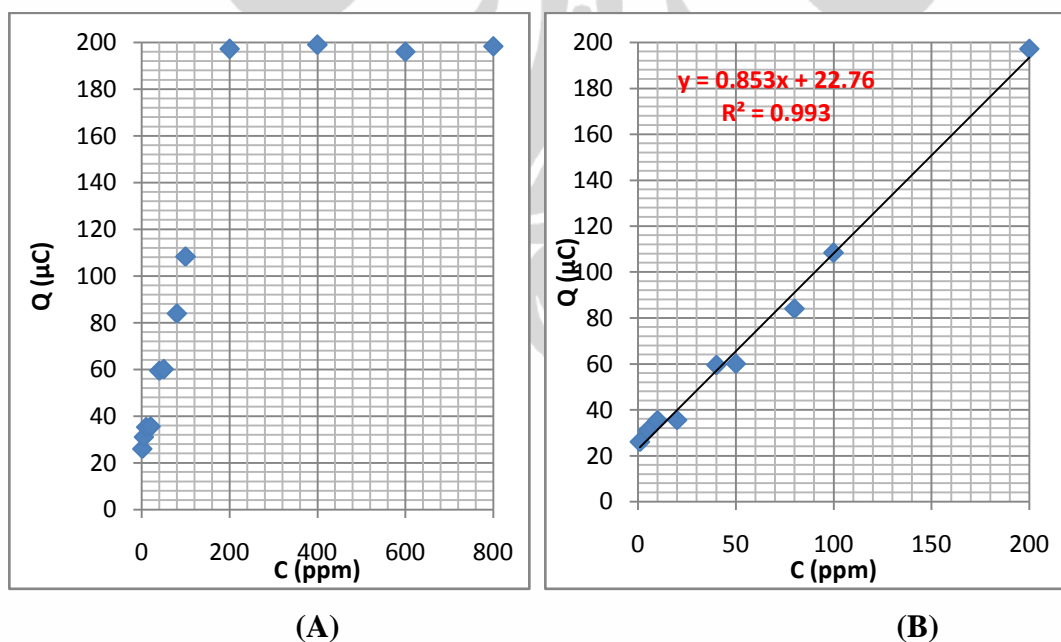
**Gambar 4.8.** Respon arus cahaya secara *Multi Pulse Amperometry* terhadap larutan asam oksalat dalam sistem alir

**Tabel 4.2.** Respon arus cahaya bersih ( $i_{\text{net}}$ ) asam oksalat

Konsentrasi (ppm)	$I_{\text{sampel}}$ ( $\mu\text{A}$ )	$i_{\text{blanko}}$ ( $\mu\text{A}$ )	$dt$	$i_{\text{net}}$ ( $\mu\text{A}$ )	$Q$ ( $\mu\text{C}$ )
1	21.18	12.52	3	8.65	25.96
5	22.87	12.52	3	10.35	31.04
10	24.29	12.52	3	11.76	35.29
20	24.91	13.06	3	11.85	35.55
40	32.86	13.06	3	19.81	59.42
50	33.07	13.06	3	20.02	60.05
80	41.05	13.06	3	27.99	83.97
100	49.20	13.09	3	36.11	108.32
200	78.80	13.09	3	65.71	197.13
400	79.40	13.09	3	66.31	198.92
600	78.41	13.09	3	65.32	195.96
800	79.19	13.09	3	66.10	198.31



**Gambar 4.9.** (A) Kecenderungan kenaikan arus cahaya bersih ( $i_{net}$ ) seiring dengan kenaikan konsentrasi glukosa (B) Linieritas arus cahaya bersih ( $i_{net}$ ) terhadap konsentrasi asam oksalat pada rentang konsentrasi 1-200 ppm



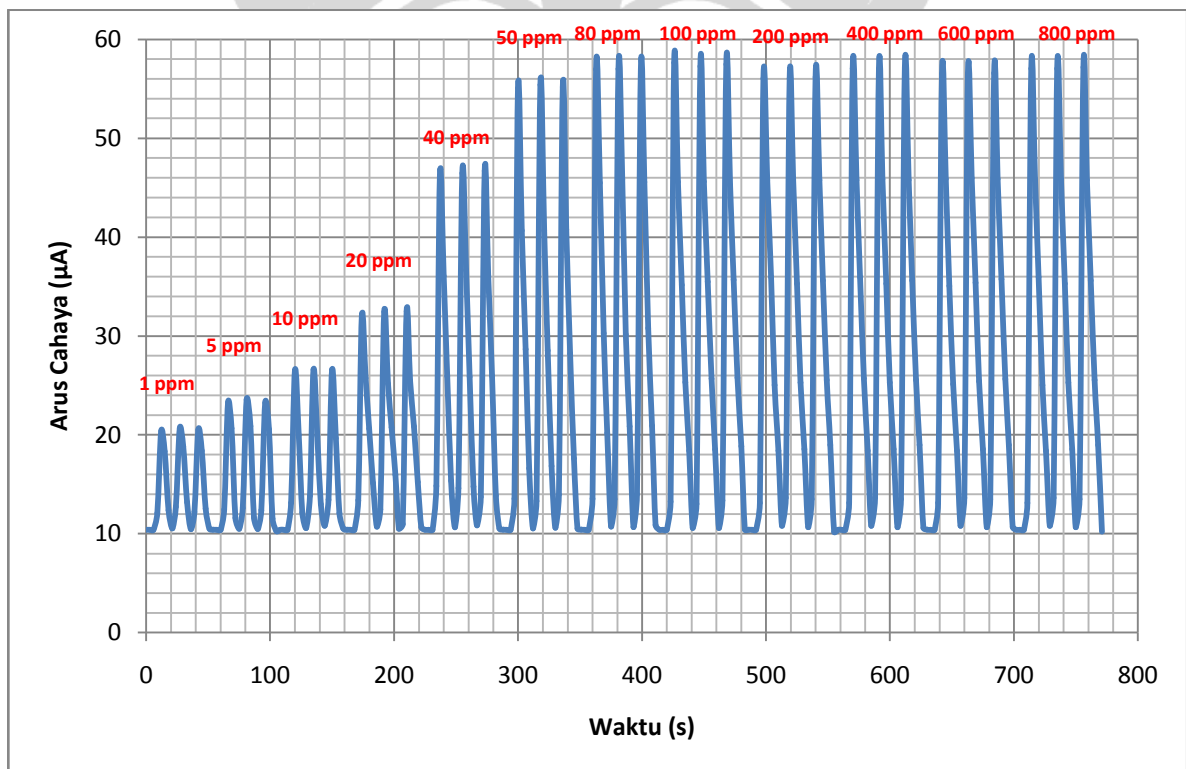
**Gambar 4.10.** (A) Kecenderungan kenaikan muatan asam oksalat ( $Q$ ) seiring dengan kenaikan konsentrasi asam oksalat (B) Linieritas muatan asam oksalat ( $Q$ ) terhadap konsentrasi asam oksalat pada rentang konsentrasi 1-200 ppm

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 4.9 dan 4.10 terlihat bahwa dengan semakin meningkatnya konsentrasi asam oksalat maka nilai arus cahaya dan muatan yang dihasilkan juga semakin meningkat. Pada penelitian ini, kenaikan arus cahaya bersih ( $i_{net}$ ) akibat bertambahnya konsentrasi asam oksalat memiliki linieritas yang baik dengan nilai  $R^2 = 0,993$  pada rentang konsentrasi 1-200 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  $TiO_2$  sehingga dapat membentuk kompleks permukaan dan terjadinya degradasi fotokatalitik.



**Gambar 4.11.** Respon arus cahaya secara *Multi Pulse Amperometry* terhadap larutan KHP dalam sistem alir



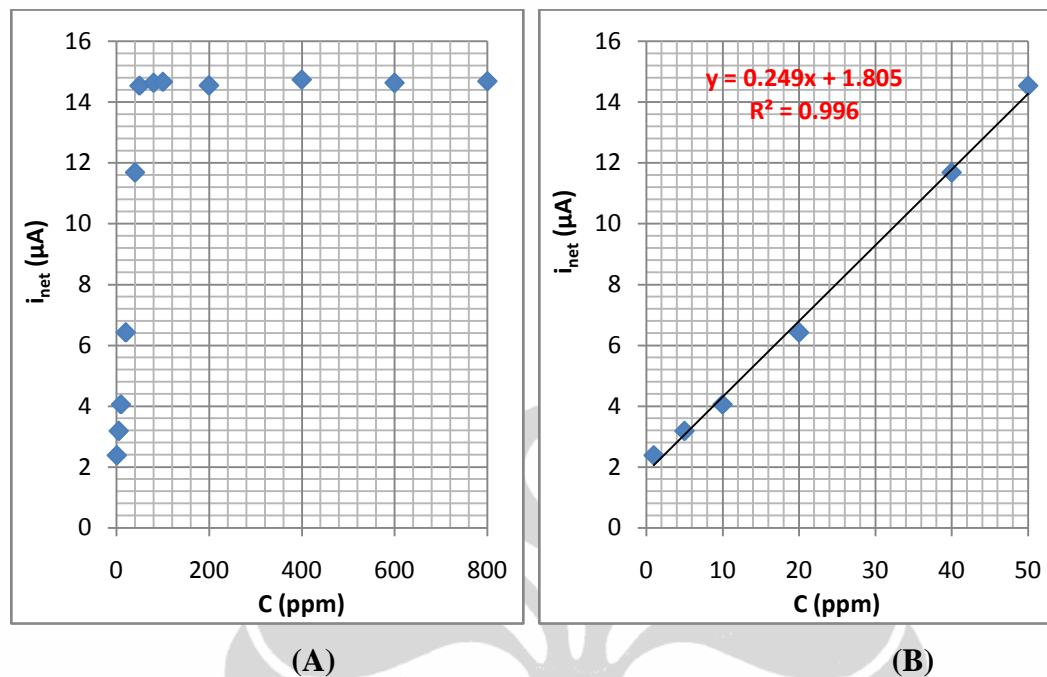
KHP memiliki gugus aromatik pada strukturnya. Gugus aromatis tersebut membuat struktur KHP agak sulit untuk didegradasi karena ikatan antar gugus aromatik yang cukup kuat. Hal ini menyebabkan rendahnya nilai arus cahaya yang dihasilkan oleh KHP bila dibandingkan dengan glukosa dan asam oksalat.

Pada kelompok adsorbat kuat ini, yaitu KHP, jika konsentrasi substrat naik maka *photocurrent* juga naik secara linier, yang menunjukkan bahwa KHP telah dioksidasi secara fotokatalitik oleh permukaan elektroda. Pada konsentrasi tinggi, *photocurrent* mencapai maksimum dan kemudian turun, menunjukkan laju penangkapan *hole* pada permukaan senyawa menurun, kemungkinan dikarenakan akumulasi molekul KHP atau intermedietnya.

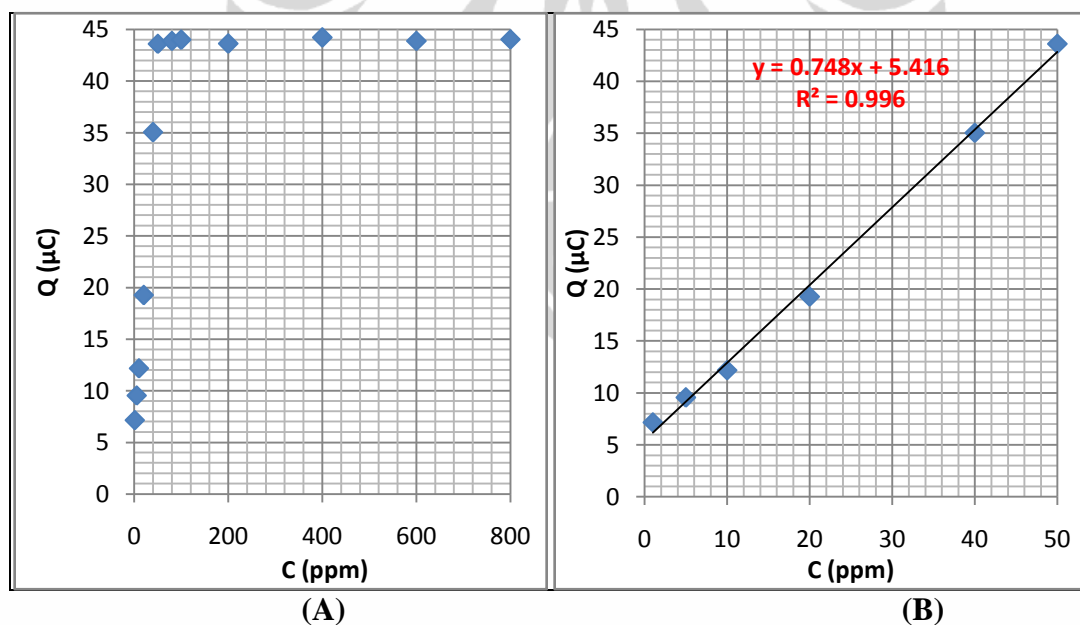
Dilaporkan bahwa seluruh senyawa organik dengan struktur cincin benzena menunjukkan efek inhibisi sedangkan dikarboksilat tanpa cincin benzena, meskipun konsentrasi substrat tinggi tidak menunjukkan efek inhibisi. KHP sebagai adsorbat kuat berinteraksi kuat dengan permukaan  $\text{TiO}_2$  melalui adsorpsi (Jiang, D., 2004).

**Tabel 4.3.** Respon arus cahaya bersih ( $i_{\text{net}}$ ) KHP

Konsentrasi (ppm)	$I_{\text{sampel}}$ ( $\mu\text{A}$ )	$i_{\text{blanko}}$ ( $\mu\text{A}$ )	dt	$i_{\text{net}}$ ( $\mu\text{A}$ )	Q ( $\mu\text{C}$ )
1	14.91	12.52	3	2.38	7.15
5	15.70	12.52	3	3.18	9.54
10	16.58	12.52	3	4.06	12.17
20	19.48	13.06	3	6.42	19.26
40	24.74	13.06	3	11.68	35.04
50	27.59	13.06	3	14.54	43.61
80	27.68	13.06	3	14.63	43.88
100	27.75	13.09	3	14.66	43.99
200	27.63	13.09	3	14.54	43.62
400	27.83	13.09	3	14.74	44.21
600	27.72	13.09	3	14.63	43.88
800	27.77	13.09	3	14.68	44.05



**Gambar 4.12.** (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 1-50 ppm

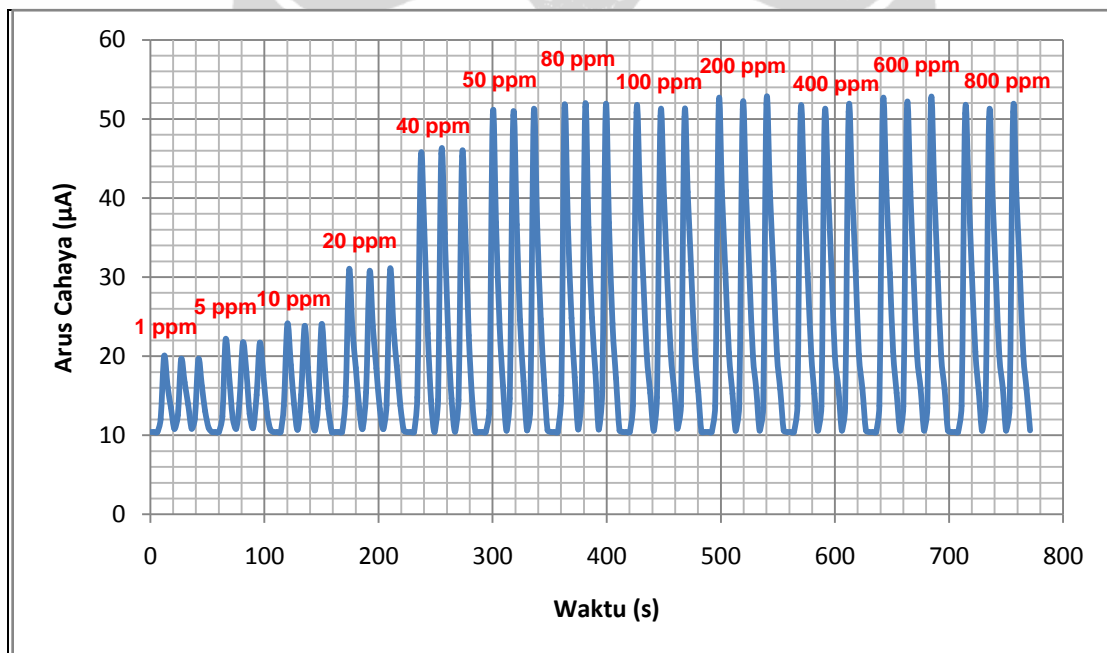


**Gambar 4.13.** (A) Kecenderungan kenaikan muatan KHP ( $Q$ ) seiring dengan kenaikan konsentrasi KHP (B) Linieritas muatan KHP ( $Q$ ) terhadap konsentrasi KHP pada rentang konsentrasi 1-50 ppm

Gambar 4.12 dan 4.13 menunjukkan bahwa tingginya konsentrasi KHP berbanding lurus dengan tingginya nilai arus cahaya dan muatan yang dihasilkan. Pada penelitian ini, kenaikan arus cahaya bersih ( $i_{net}$ ) akibat bertambahnya konsentrasi KHP memiliki linieritas yang baik dengan nilai  $R^2 = 0,996$  pada rentang konsentrasi 10-50 ppm.

#### 4.3.4. Respon Arus Cahaya terhadap Larutan Asam Benzoat

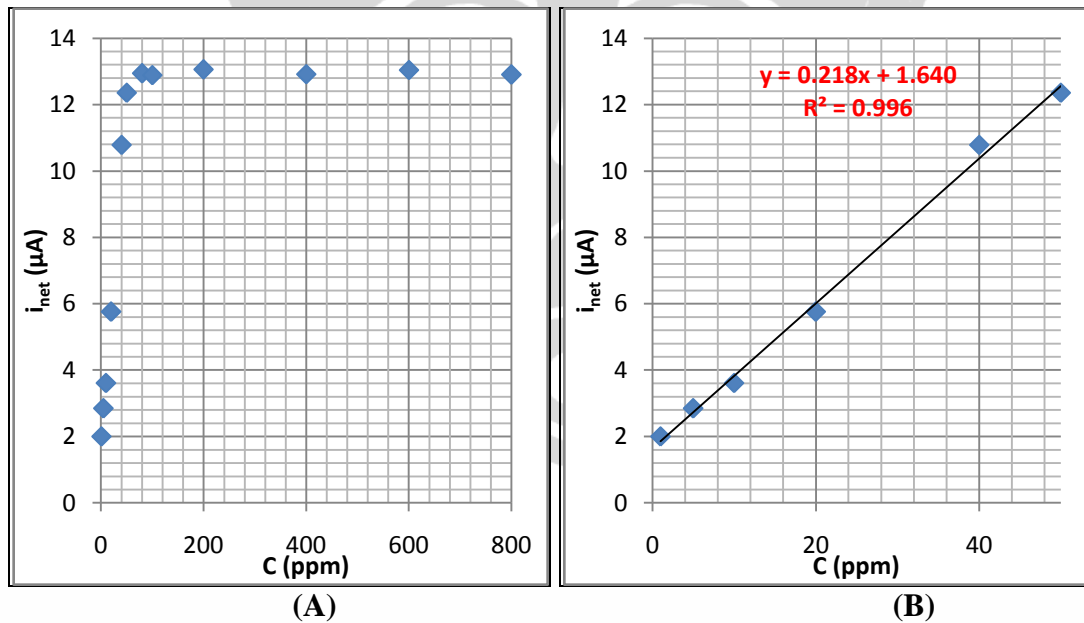
Asam benzoat yang umumnya digunakan sebagai bahan pengawet memiliki cincin benzena pada strukturnya. Benzena merupakan senyawa yang stabil sehingga sulit untuk didegradasi. Hal tersebut membuat asam benzoat menghasilkan nilai *arus cahaya* yang kecil.



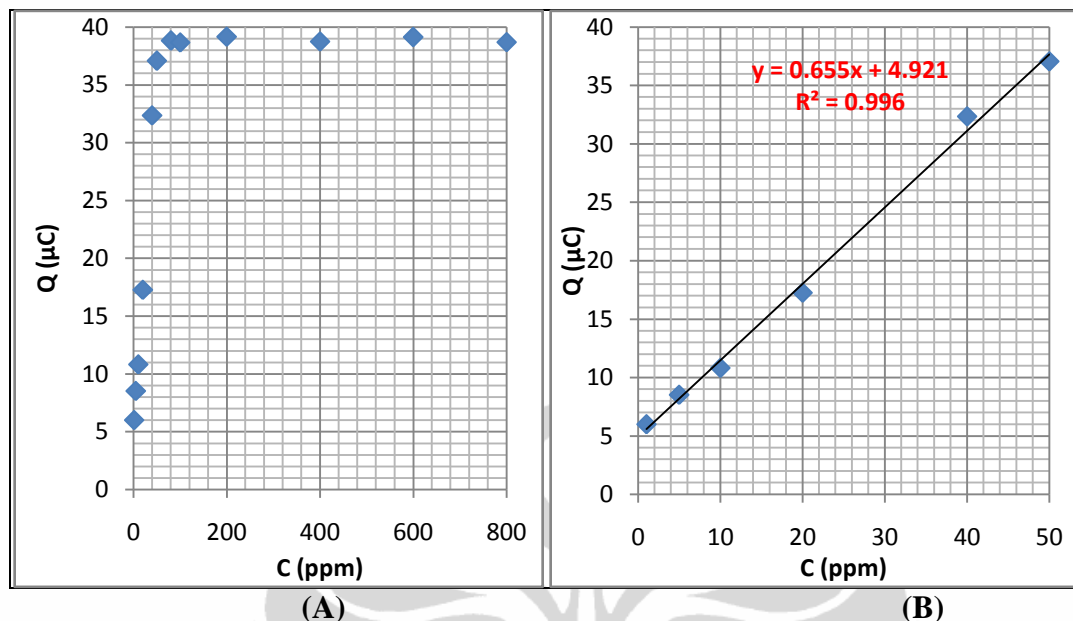
**Gambar 4.14.** Respon arus cahaya secara *Multi Pulse Amperometry* terhadap larutan asam benzoate dalam sistem alir

**Tabel 4.4** Respon arus cahaya bersih ( $i_{\text{net}}$ ) asam benzoat

Konsentrasi (ppm)	$I_{\text{sampel}}$ ( $\mu\text{A}$ )	$i_{\text{blanko}}$ ( $\mu\text{A}$ )	dt	$i_{\text{net}}$ ( $\mu\text{A}$ )	Q ( $\mu\text{C}$ )
1	14.53	12.52	3	2.00	6.01
5	15.37	12.52	3	2.84	8.53
10	16.13	12.52	3	3.61	10.83
20	18.81	13.06	3	5.76	17.27
40	23.84	13.06	3	10.79	32.36
50	25.42	13.06	3	12.36	37.08
80	26.00	13.06	3	12.94	38.83
100	25.98	13.09	3	12.89	38.67
200	26.15	13.09	3	13.06	39.17
400	26.00	13.09	3	12.92	38.75
600	26.13	13.09	3	13.04	39.13
800	25.99	13.09	3	12.90	38.70



**Gambar 4.15.** (A) Kecenderungan kenaikan arus cahaya bersih ( $i_{\text{net}}$ ) seiring dengan kenaikan konsentrasi asam benzoat (B) Linieritas arus cahaya bersih ( $i_{\text{net}}$ ) terhadap konsentrasi asam benzoat pada rentang konsentrasi 1-50 ppm



**Gambar 4.16.** (A) Kecenderungan kenaikan muatan asam benzoat (Q) seiring dengan kenaikan konsentrasi asam benzoat (B) Linieritas muatan asam benzoat (Q) terhadap konsentrasi asam benzoat pada rentang konsentrasi 1-50 ppm

Gambar 4.15 dan 4.16 menunjukkan hubungan antara semakin tingginya konsentrasi asam benzoat yang diuji berbanding lurus dengan nilai arus cahaya dan muatan yang dihasilkan. Pada penelitian ini, kenaikan arus cahaya bersih ( $i_{net}$ ) akibat bertambahnya konsentrasi asam benzoat memiliki linieritas yang baik dengan nilai  $R^2 = 0,996$  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.

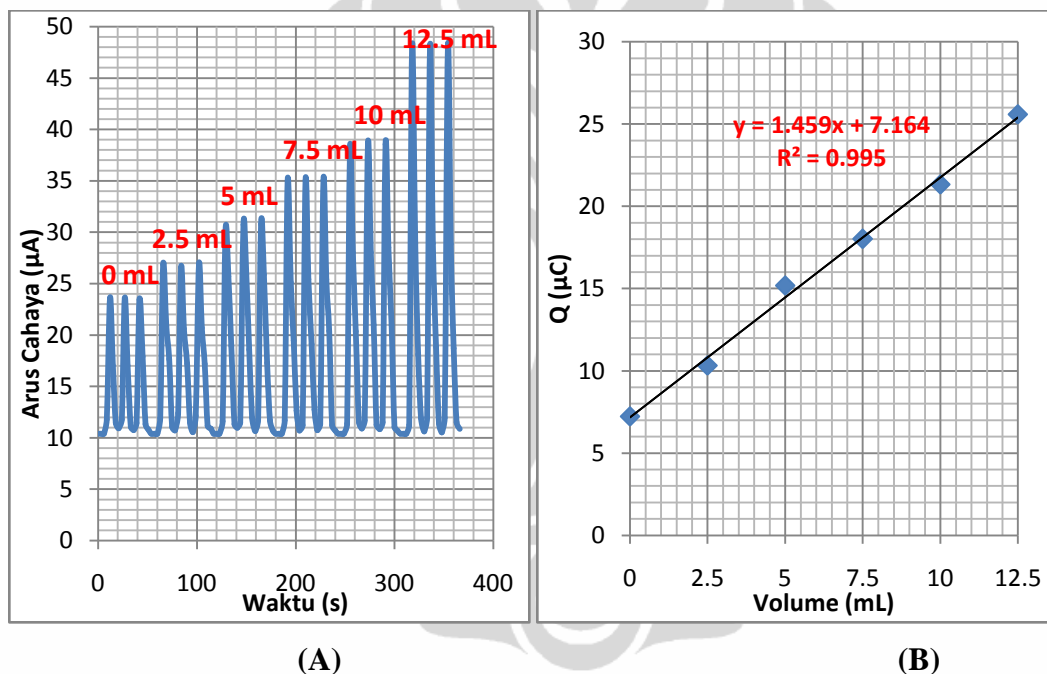
#### **4.4.1. Respon Arus Cahaya dalam Metode Standar Adisi dengan Menggunakan Zat yang Sama untuk Sampel Tiruan dan Larutan Standar**

Pada penelitian ini, diuji larutan sampel tiruan berupa larutan glukosa 50 ppm dan larutan standar berupa larutan glukosa 100 ppm pada beberapa volume. 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 :

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

**Tabel 4.5** 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)	$I_{\text{sampel}}$ ( $\mu\text{A}$ )	$i_{\text{blanko}}$ ( $\mu\text{A}$ )	dt	$i_{\text{net}}$ ( $\mu\text{A}$ )	Q ( $\mu\text{C}$ )
10	0	14.93	12.52	3	2.41	7.23
10	2.5	16.50	13.06	3	3.44	10.33
10	5	18.12	13.06	3	5.06	15.19
10	7.5	19.06	13.06	3	6.01	18.02
10	10	20.17	13.06	3	7.11	21.34
10	12.5	21.59	13.06	3	8.53	25.59



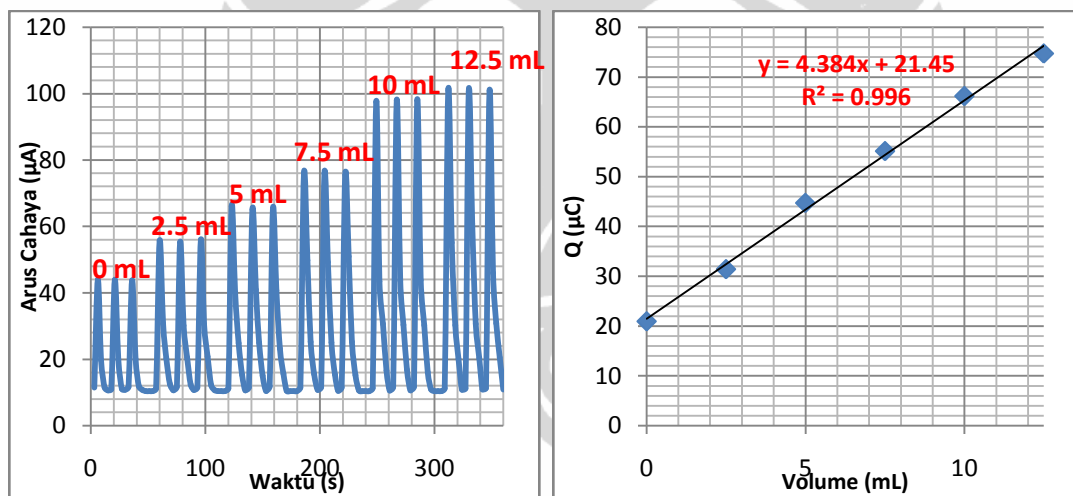
**Gambar 4.17.** (A) Respon *Multi Pulse Amperometry* dalam metode standar adisi pada sampel tiruan dan larutan standar analit yang mengandung glukosa dalam sistem alir (B) Linieritas muatan (Q) dalam metode standar adisi terhadap sampel tiruan yang mengandung 50 ppm glukosa dan larutan standar analit yang mengandung variasi volume 100 ppm glukosa

Secara teoritis diketahui bahwa konsentrasi sampel tiruan glukosa sebesar 50 ppm, sedangkan berdasarkan perhitungan pada metode standar adisi didapat konsentrasi sampel tiruan glukosa sebesar 49.10 ppm. Berdasarkan data tersebut, maka didapat persentase kesalahan dengan metode standar adisi sebesar -1.79%. 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.

**Tabel 4.6.** Respon arus cahaya dalam metode standar adisi pada sampel tiruan dan larutan standar analit yang mengandung asam oksalat

Volume sampel tiruan: Asam Oksalat 50 ppm (ml)	Volume penambahan larutan standar : Asam Oksalat 100 ppm (ml)	$I_{\text{sampel}}$ ( $\mu\text{A}$ )	$i_{\text{blanko}}$ ( $\mu\text{A}$ )	dt	$i_{\text{net}}$ ( $\mu\text{A}$ )	Q ( $\mu\text{C}$ )
10	0	19.50	12.52	3	6.98	20.94
10	2.5	23.54	13.06	3	10.48	31.45
10	5	27.96	13.06	3	14.91	44.72
10	7.5	31.43	13.06	3	18.37	55.12
10	10	35.12	13.06	3	22.07	66.20
10	12.5	37.97	13.06	3	24.91	74.74

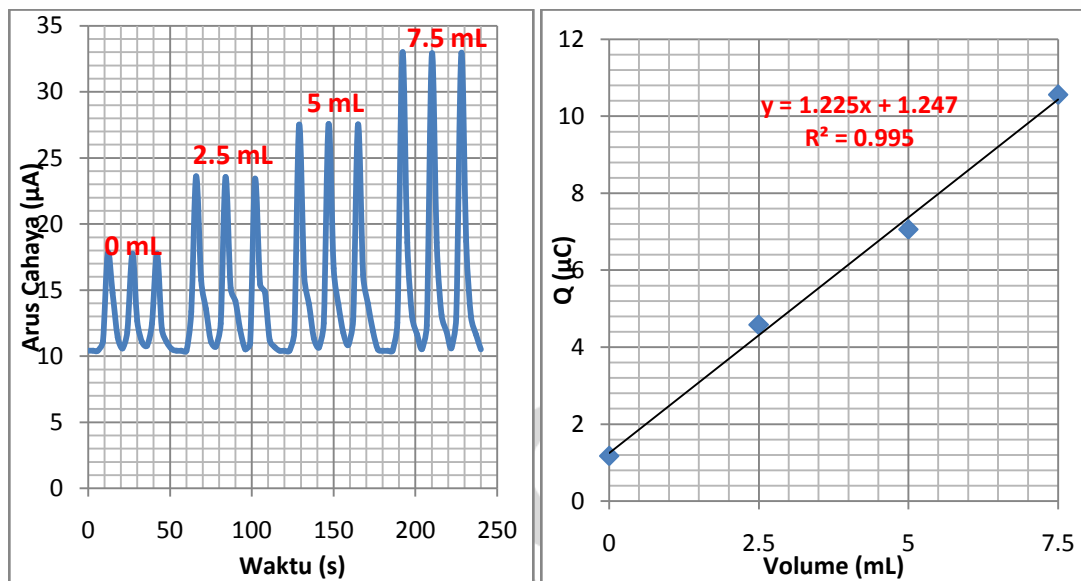


(A)

(B)

**Gambar 4.18.** (A) Respon *Multi Pulse Amperometry* dalam metode standar adisi pada sampel tiruan dan larutan standar analit yang mengandung asam oksalat dalam sistem alir (B) Linieritas muatan (Q) dalam metode standar adisi terhadap sampel tiruan yang mengandung 50 ppm asam oksalat dan larutan standar analit yang mengandung variasi volume 100 ppm asam oksalat





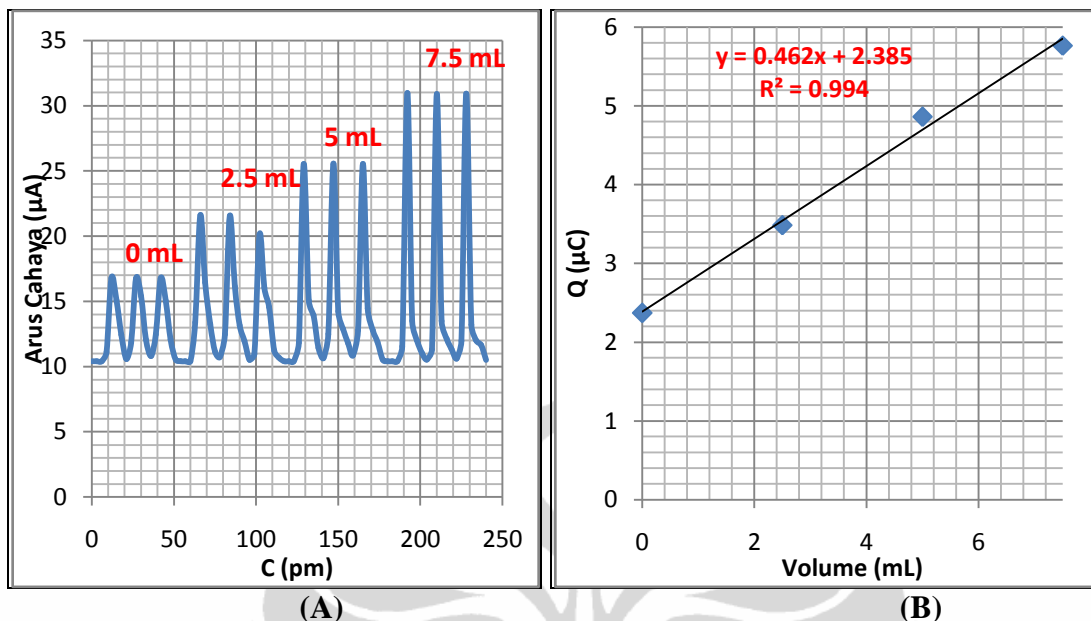
(A)

(B)

**Gambar 4.19.** (A) Respon *Multi Pulse Amperometry* dalam metode standar adisi pada sampel tiruan dan larutan standar analit yang mengandung KHP dalam system alir dalam sistem alir (B) Linieritas muatan (Q) dalam metode standar adisi terhadap sampel tiruan yang mengandung 10 ppm KHP dan larutan standar analit yang mengandung variasi volume 100 ppm KHP

**Tabel 4.7.** Respon arus cahaya dalam metode standar adisi pada sampel tiruan dan larutan standar analit yang mengandung KHP

Volume sampel tiruan: KHP 10 ppm (ml)	Volume penambahan larutan standar : KHP 100 ppm (ml)	$I_{\text{sampel}}$ ( $\mu\text{A}$ )	$i_{\text{blanko}}$ ( $\mu\text{A}$ )	dt	$i_{\text{net}}$ ( $\mu\text{A}$ )	Q ( $\mu\text{C}$ )
10	0	12.91	12.52	3	0.39	1.17
10	2.5	14.58	13.06	3	1.53	4.58
10	5	15.41	13.06	3	2.35	7.06
10	7.5	16.58	13.06	3	3.52	10.56



**Gambar 4.20.** (A) Respon *Multi Pulse Amperometry* dalam metode standar adisi pada sampel tiruan dan larutan standar analit yang mengandung asam benzoat dalam sistem alir (B) Linieritas muatan (Q) dalam metode standar adisi terhadap sampel tiruan yang mengandung 50 ppm asam benzoat dan larutan standar analit yang mengandung variasi volume 100 ppm asam benzoat

**Tabel 4.8.** Respon arus cahaya dalam metode standar adisi pada sampel tiruan dan larutan standar analit yang mengandung asam benzoat

Volume sampel tiruan: Asam Benzoat 50 ppm (ml)	Volume penambahan larutan standar : Asam Benzoat 100 ppm (ml)	$I_{\text{sampel}}$ ( $\mu\text{A}$ )	$i_{\text{blanko}}$ ( $\mu\text{A}$ )	dt	$i_{\text{net}}$ ( $\mu\text{A}$ )	Q ( $\mu\text{C}$ )
10	0	13.31	12.52	3	0.79	2.37
10	2.5	14.22	13.06	3	1.16	3.48
10	5	14.68	13.06	3	1.62	4.86
10	7.5	14.98	13.06	3	1.92	5.76

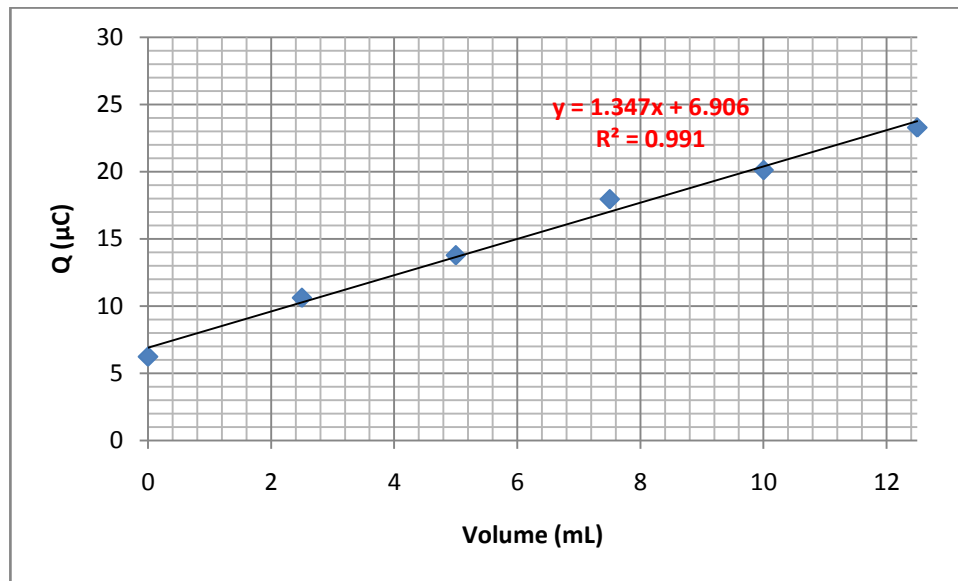
**Tabel 4.9.** Perbandingan konsentrasi sampel tiruan teoritis dengan percobaan pada metode standar adisi untuk sampel tiruan dan larutan standar analit dari senyawa yang sama

sampel tiruan	larutan standar analit	Konsentrasi sampel tiruan teoritis (ppm)	konsentrasi sampel tiruan yang diperoleh dengan pengukuran (ppm)	% kesalahan relatif
Glukosa	Glukosa	50	49.10	1.79
Asam Oksalat	Asam Oksalat	50	48.93	2.14
KHP	KHP	10	10.17	1.79
Asam Benzoat	Asam Benzoat	50	51.62	3.24

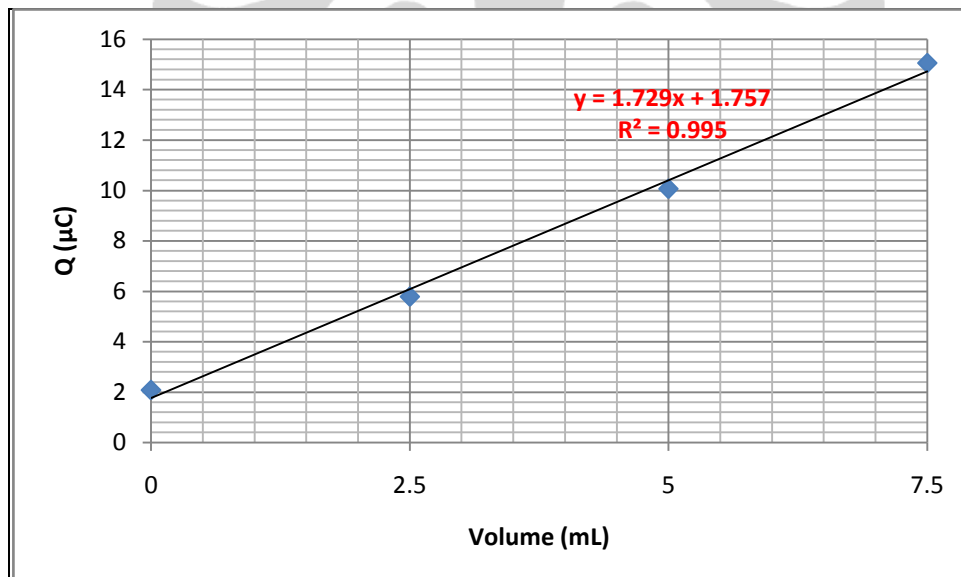
Berdasarkan Tabel 4.9 diketahui bahwa perbandingan konsentrasi sampel tiruan pada percobaan menggunakan metode standar adisi tidak berbeda jauh dengan konsentrasi sampel tiruan teoritis. Hal ini dibuktikan dengan persentase kesalahan yang dihasilkan kurang dari 5% sehingga masih diperbolehkan.

#### 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 variasi volume larutan standar analit berupa larutan 100 ppm asam oksalat serta terhadap larutan sampel tiruan berupa larutan 10 ppm KHP dengan variasi volume larutan standar analit berupa larutan 100 ppm glukosa.



**Gambar 4.21.** Linieritas muatan ( $Q$ ) dalam metode standar adisi terhadap sampel tiruan yang mengandung 50 ppm glukosa dan larutan standar analit yang mengandung 100 ppm asam oksalat



**Gambar 4.22.** Linieritas muatan ( $Q$ ) dalam metode standar adisi terhadap sampel tiruan yang mengandung 10 ppm KHP dan larutan standar analit yang mengandung 100 ppm glukosa

**Tabel 4.10.** Perbandingan konsentrasi sampel tiruan teoritis dengan percobaan pada metode standar adisi untuk sampel tiruan dan larutan standar analit dari senyawa yang berbeda

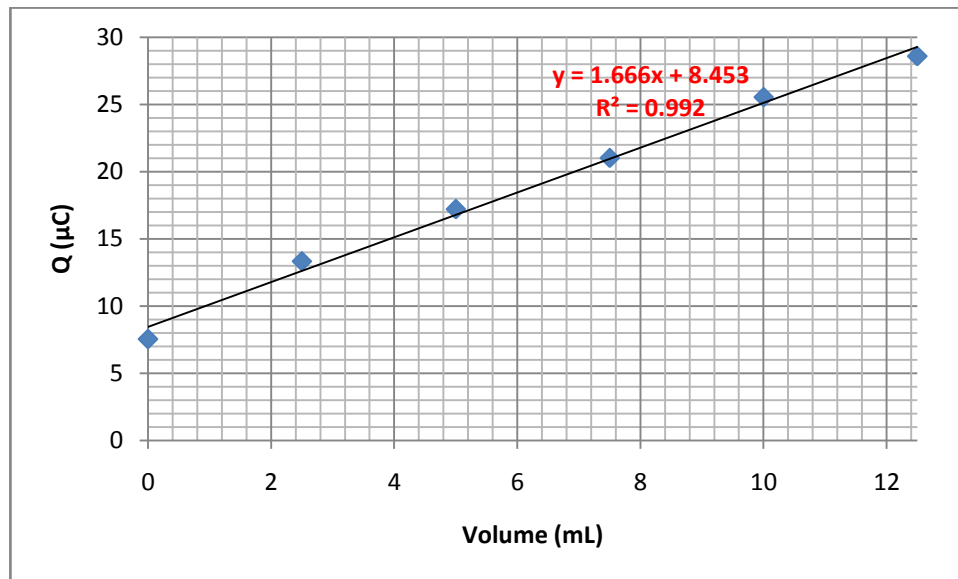
sampel tiruan	larutan standar analit	konsentrasi sampel tiruan teoritis (ppm)	konsentrasi sampel tiruan yang diperoleh dengan pengukuran (ppm)	% kesalahan relatif
Glukosa	Asam Oksalat	50	51.26	2.53
KHP	Glukosa	10	10.16	1.62

Berdasarkan Tabel 4.10 diketahui bahwa perbandingan konsentrasi sampel tiruan ada 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.

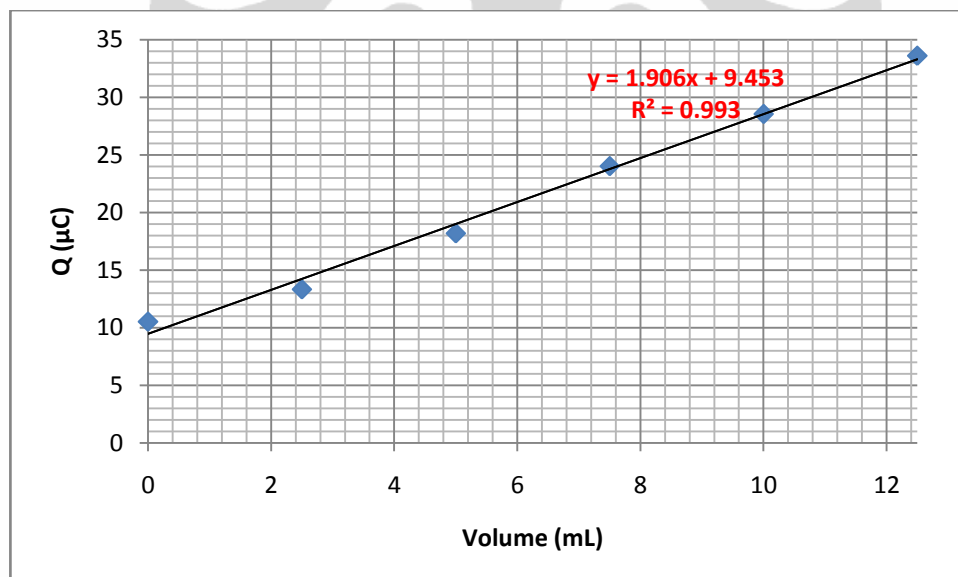
#### 4.4.3. Respon Arus Cahaya dalam Metode Standar Adisi dengan Menggunakan Zat Campuran untuk Sampel Tiruan dan Larutan Standar

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 variasi 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 4.23.** Linieritas muatan ( $Q$ ) dalam metode standar adisi terhadap sampel tiruan yang mengandung senyawa campuran dan larutan standar analit berupa larutan 50 ppm glukosa



**Gambar 4.24.** Linieritas muatan ( $Q$ ) dalam metode standar adisi terhadap sampel tiruan berupa larutan 50 ppm glukosa dan larutan standar analit yang mengandung senyawa campuran

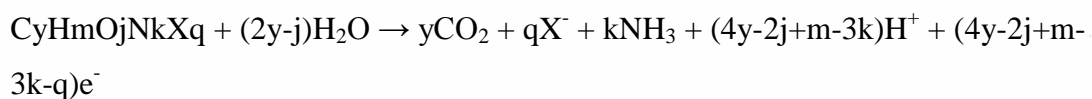
**Tabel 4.11** Perbandingan konsentrasi sampel tiruan teoritis dengan percobaan pada metode standar adisi untuk sampel tiruan dan larutan standar analit dari senyawa campuran

sampel tiruan	larutan standar analit	konsentrasi sampel tiruan teoritis (ppm)	konsentrasi sampel tiruan yang diperoleh dengan pengukuran (ppm)	% kesalahan relatif
Larutan campuran glukosa : asam oksalat : KHP : asam benzoat (1:1:1:1)	Glukosa	50	50.73	1.48
Glukosa	Larutan campuran glukosa : asam oksalat : KHP : asam benzoat (1:1:1:1)	50	50.81	1.62

Berdasarkan Tabel 4.11 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 ekivalen 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,

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

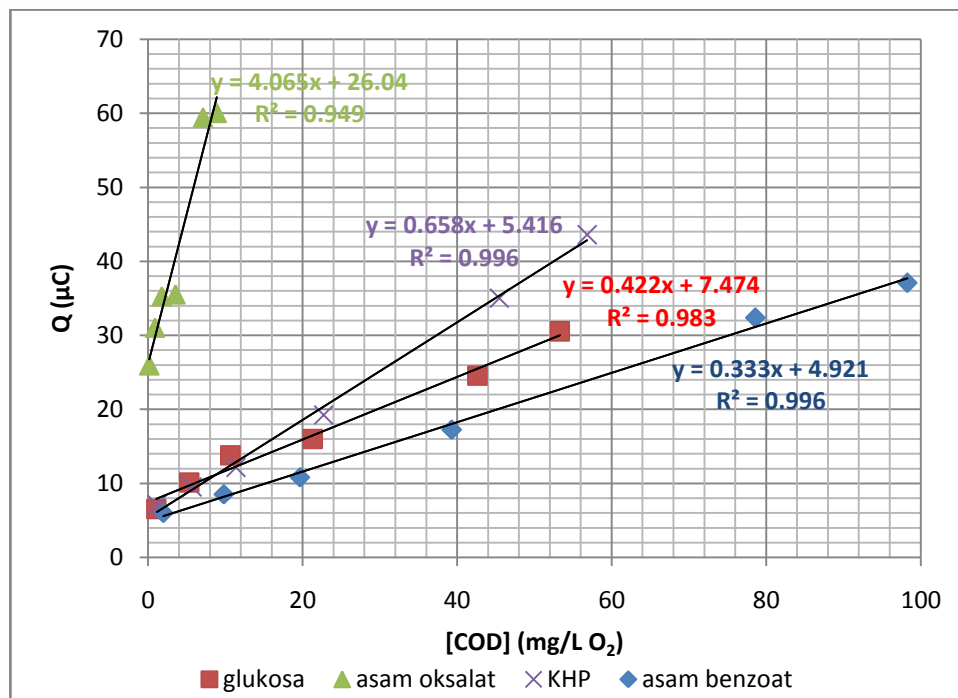
maka hubungan antara konsentrasi dengan konsentrasi ekuivalen menjadi :

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

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

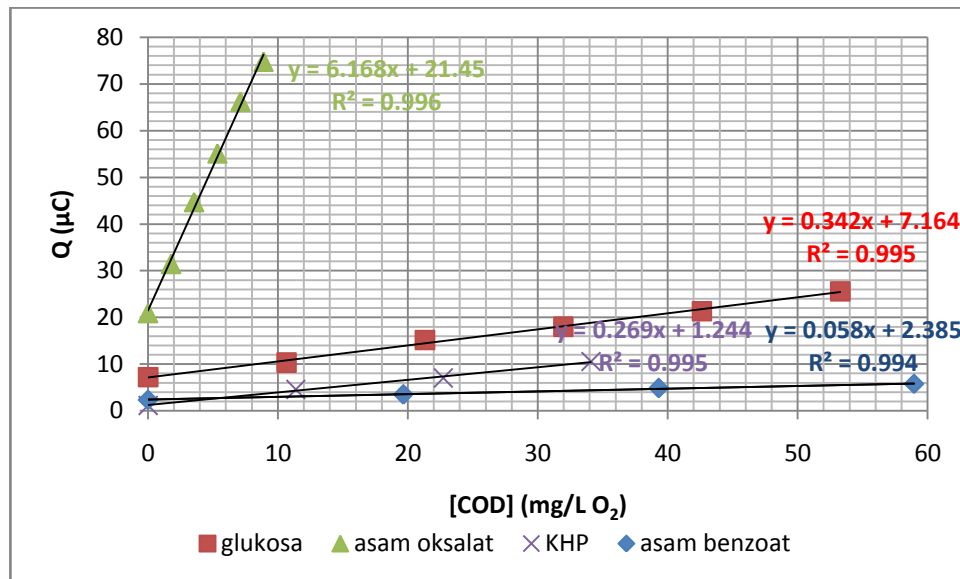
Masing-masing senyawa organik mempunyai karakteristik respon arus cahaya yang berbeda-beda. Pada senyawa organik glukosa, asam benzoat dan KHP, perubahan konsentrasi mempunyai pengaruh yang kecil terhadap perubahan arus cahaya yang dihasilkan. Sedangkan, pada senyawa organik asam oksalat, perubahan konsentrasi mempunyai pengaruh yang cukup signifikan terhadap perubahan arus cahaya yang dihasilkan. Perbedaan tersebut dikarenakan perbedaan interaksi antara senyawa organik dengan  $TiO_2$  di permukaan elektroda sehingga proses degradasi juga berbeda, akibatnya arus cahaya yang dihasilkan juga berbeda.





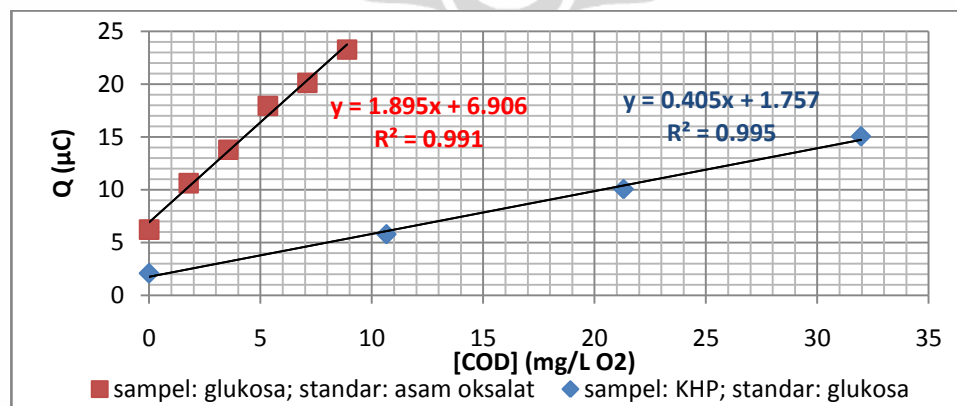
**Gambar 4.25.** Respon senyawa uji dibandingkan konsentrasi ( $C_{mg/L O_2}$ ) terhadap Muatan (Q)

Gambar 4.25 menunjukkan persamaan slope pada senyawa uji dengan konsentrasi yang rendah (< 50 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.



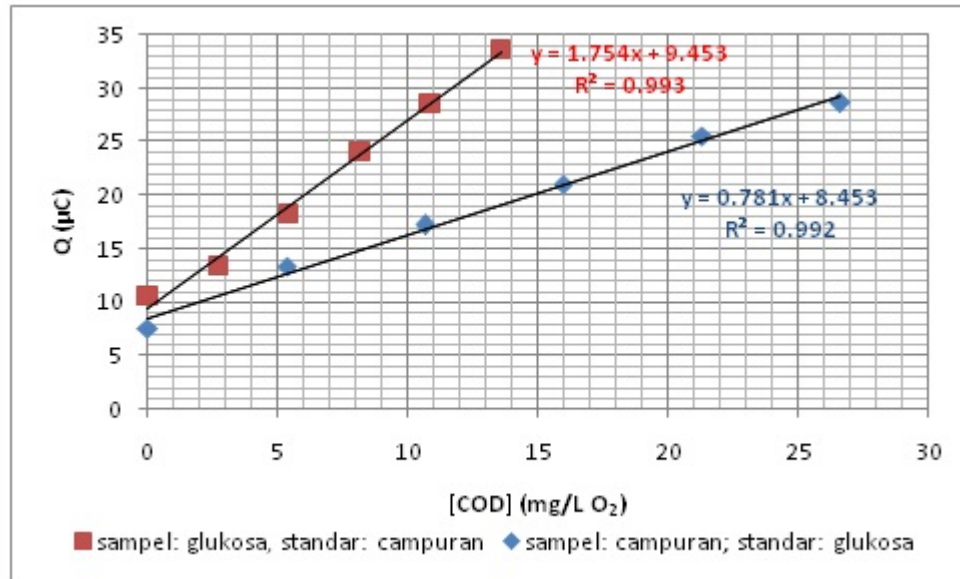
**Gambar 4.26.** Respon senyawa uji menggunakan standar adisi dengan menggunakan zat yang sama untuk sampel tiruan dan larutan standar dibandingkan konsentrasi ( $C_{mg/L O_2}$ ) terhadap Muatan (Q)

Respon muatan (Q) senyawa uji menggunakan standar adisi dengan menggunakan zat yang sama untuk sampel tiruan dan larutan standar dibandingkan konsentrasi ( $C_{mg/L O_2}$ ) terhadap  $i_{net}$  disajikan dalam Gambar 4.26. Sampel tiruan, terdiri dari glukosa, asam oksalat, KHP dan asam benzoat memiliki nilai COD percobaan masing-masing 20,95 mg/L O<sub>2</sub>; 3,48 mg/L O<sub>2</sub>; 4,62 mg/L O<sub>2</sub>; dan 41,12 mg/L O<sub>2</sub>.



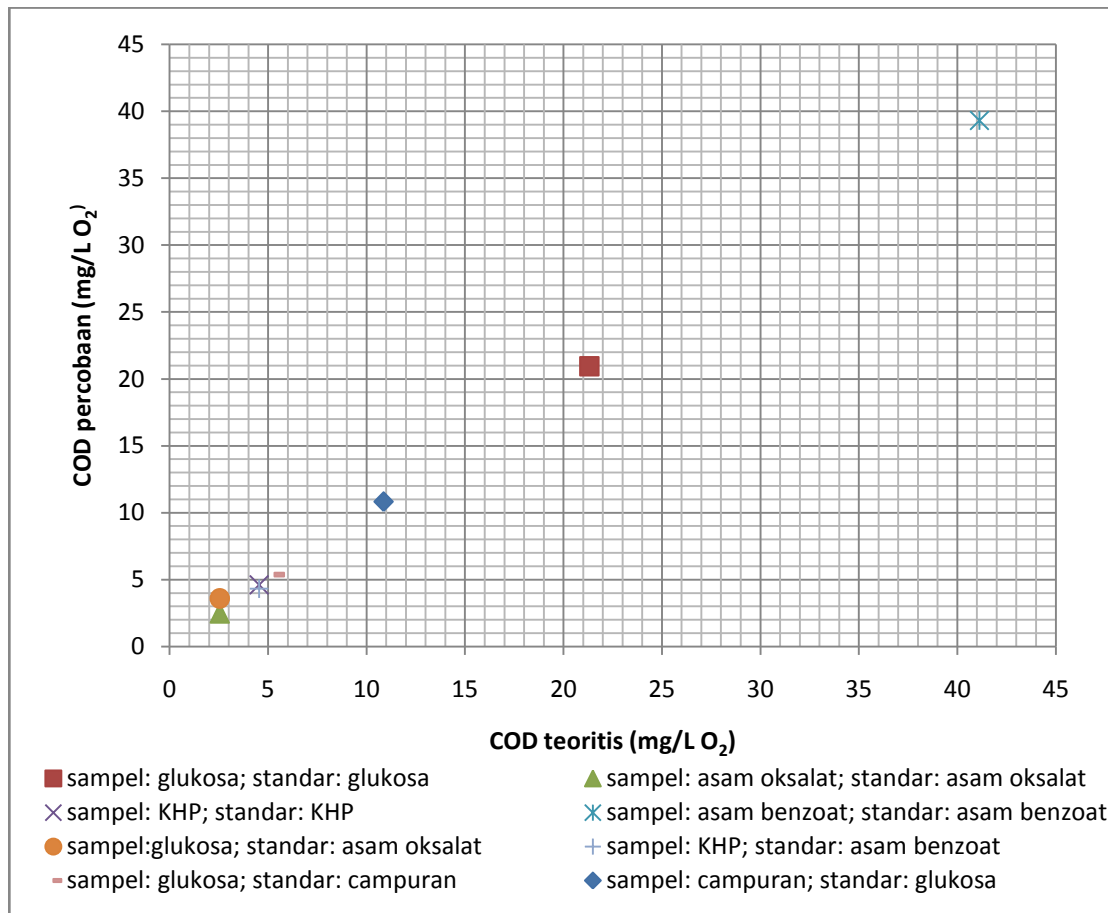
**Gambar 4.27.** Respon senyawa uji menggunakan standar adisi dengan menggunakan zat yang berbeda untuk sampel tiruan dan larutan standar dibandingkan konsentrasi ( $C_{mg/L O_2}$ ) terhadap muatan (Q)

Respon muatan ( $Q$ ) senyawa uji menggunakan standar adisi dengan menggunakan zat yang berbeda untuk sampel tiruan dan larutan standar dibandingkan konsentrasi ( $C_{\text{mg/L O}_2}$ ) terhadap  $i_{\text{net}}$  disajikan dalam Gambar 4.27. Sampel tiruan, terdiri dari glukosa, dan KHP memiliki nilai COD teoritis masing-masing 3,60 mg/L  $\text{O}_2$ ; dan 4,33 mg/L  $\text{O}_2$ .



**Gambar 4.28.** Respon senyawa uji menggunakan standar adisi dengan menggunakan zat campuran untuk sampel tiruan dan larutan standar dibandingkan konsentrasi ( $C_{\text{mg/L O}_2}$ ) terhadap muatan ( $Q$ )

Respon muatan ( $Q$ ) senyawa uji menggunakan standar adisi dengan menggunakan campuran untuk sampel tiruan dan larutan standar dibandingkan konsentrasi ( $C_{\text{mg/L O}_2}$ ) terhadap  $i_{\text{net}}$  disajikan dalam Gambar 4.28. Sampel tiruan, terdiri dari glukosa dan campuran senyawa, memiliki nilai COD teoritis masing-masing 5,39 mg/L  $\text{O}_2$ ; dan 10,82 mg/L  $\text{O}_2$ .



**Gambar 4.29.** Hubungan antara COD teoritis dengan COD percobaan pada sampel tiruan

Gambar 4.29 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 18 Mei 2012 pukul 12.32 dengan keadaan sampel yang jernih, sedikit berwarna, tidak berbau serta dari Danau Politeknik Universitas Indonesia pada tanggal 18 Mei 2012 pukul 12.06 dengan keadaan sampel yang keruh, berwarna dan berbau.

Pengujian sampel lingkungan yang berasal dari Danau Kenanga dengan metode konvensional menghasilkan nilai COD sebesar 46,76 mg/L O<sub>2</sub>. Sedangkan pengujian dengan metode fotoelektrokatalisis dengan memanfaatkan metode standar adisi diperoleh nilai COD sebesar 53,25 mg/L O<sub>2</sub> untuk pengukuran dengan larutan standar analit 50 ppm glukosa dan 47,83 mg/L O<sub>2</sub> untuk pengukuran dengan larutan standar analit dari senyawa campuran.

Pengujian sampel lingkungan yang berasal dari Danau Politeknik Universitas Indonesia dengan metode konvensional menghasilkan nilai COD sebesar 142,87 mg/L O<sub>2</sub>. Sedangkan pengujian dengan metode fotoelektrokatalisis dengan memanfaatkan metode standar adisi diperoleh nilai COD sebesar 148,87 mg/L O<sub>2</sub> untuk pengukuran dengan larutan standar analit 50 ppm asam oksalat dan 140,39 mg/L O<sub>2</sub> untuk pengukuran dengan larutan standar analit dari senyawa campuran.

**Tabel 4.12.** Perbandingan hasil analisis sampel lingkungan antara metode standar dengan metode fotoelektrokatalisis

sampel	COD dengan Metode Standar Konvensional (mg/L O <sub>2</sub> )	COD dengan Metode Fotoelektrokatalisis (mg/L O <sub>2</sub> )		Bias antara Metode Elektrofotokatalisis dengan Metode Standar (%)	
		Pengujian dengan Senyawa Standar Glukosa	Pengujian dengan Senyawa Campuran	Pengujian dengan Senyawa Standar Glukosa	Pengujian dengan Senyawa Campuran
Danau Kenanga	142.89	148.87	140.39	4.19	1.75
Danau Politeknik	46.76	53.25	47.83	13.88	2.29

## BAB V

### KESIMPULAN DAN SARAN

#### 5.1. Kesimpulan

Dari hasil penelitian ini dapat diambil beberapa kesimpulan, yaitu:

- Sensor COD untuk analisa kebutuhan oksigen kimiawi (*Chemical oxygen Demand*) berbasis fotoelektrokatalisis untuk sistim alir telah berhasil dikembangkan, dimana nilai muatan ( $Q$ ) sebagai hasil integrasi arus cahaya dalam rentang waktu beberapa detik sebanding dengan kandungan zat organik dalam sampel dan dapat dikonversikan menjadi nilai COD.
- Masing-masing senyawa mempunyai sensitifitas yang berbeda terhadap proses fotoelektrokatalitik, namun secara umum apabila arus cahaya dialurkankan dengan konsentrasi ekivalen maka akan menghasilkan hubungan yang proporsional untuk senyawa organik berbeda yang diuji.
- Sensor COD yang telah dibuat mampu mengukur nilai COD sampai 200 mg/L  $O_2$ , diatas konsentrasi tersebut respon sudah tidak linier bahkan cenderung datar.
- Metode analisis COD yang baru, cepat, langsung dan ramah lingkungan ini didasarkan pada prinsip degradasi fotoelektrokatalitik dari zat organik pada sel fotoelektrokatalisis.
- Respon uji senyawa organik terhadap hasil optimalisasi menunjukkan linieritas yang baik antara arus cahaya bersih ( $i_{net}$ ) terhadap konsentrasi.
- Metode standar adisi dengan menggunakan sampel tiruan dan larutan standar analit yang berasal dari senyawa yang sama dapat digunakan untuk penentuan nilai COD.
- Metode standar adisi dengan menggunakan sampel tiruan dan larutan standar analit yang berasal dari senyawa berbeda dapat digunakan untuk penentuan nilai COD.

## 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 tanpa menggunakan gravitasi sehingga dapat digunakan untuk mencari nilai COD dengan menggunakan volume yang lebih sedikit.



## DAFTAR PUSTAKA

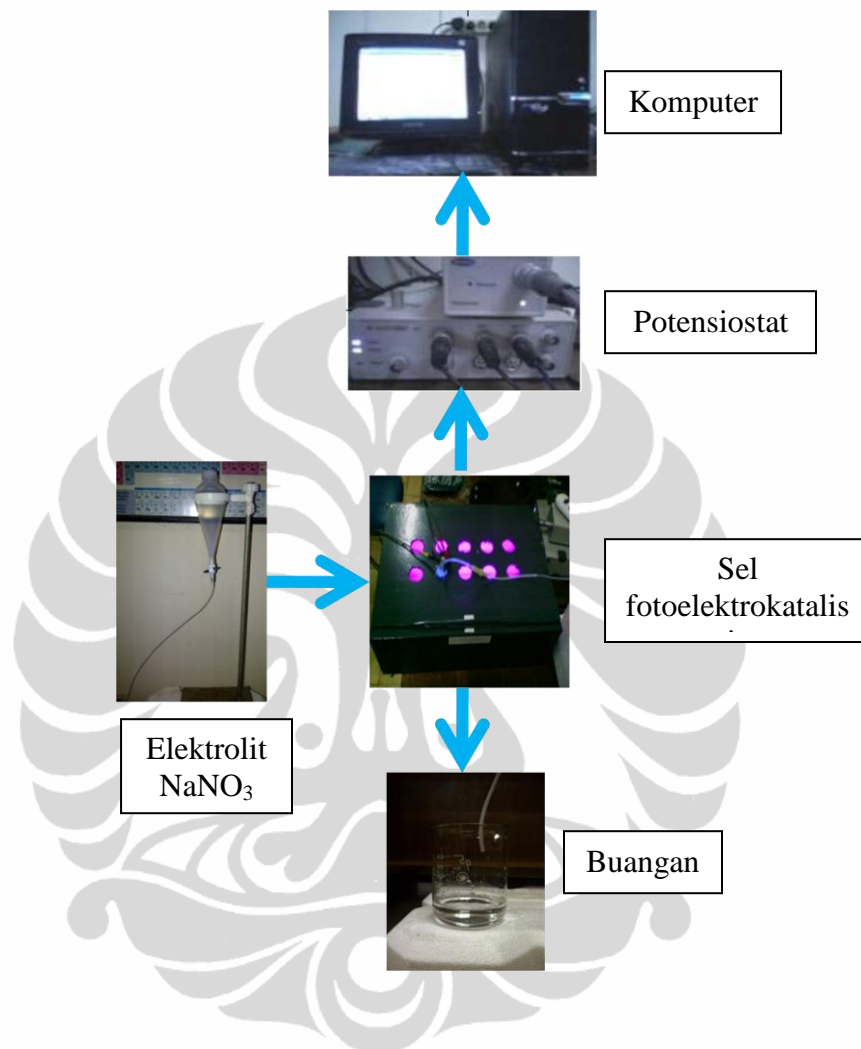
- Almasrizal, M. (2009). *Pengembangan Sensor COD Berbasis Fotoelektrokatalisis: Evaluasi Respon Terhadap Beberapa Senyawa Organik*. Depok: Universitas Indonesia.
- Amelia, F., *Pengembangan Sistem sensor Chemical Oxygen Demand Berbasis Fotoelektrokatalisis: Penggunaan Sistem Batch dan Pemanfaatan Standar Adisi*. Depok: Universitas Indonesia, 2011.
- American Public Health Association, American Water Works Association & Water Environment Federation. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (18th ed.). Washington: American Public Health Association. 1992.
- Anderson, M.A., and Kim, D.H., *Solution Factors Affecting The Photocatalytic and Photoelectrocatalytic Degradation of Formic Acid Using Supported TiO<sub>2</sub> Thin Films*, J. Photochem. Photobiol. A: 94, 1996, 221-229.
- Byrne, J.A., et.al. *Immobilization of TiO<sub>2</sub> Powder for The Treatment of Polluted Water*, Applied Catalysis B: Environmental, 17, 25-36, 1998.
- Chen, J., et.al., *Preparation and Application of TiO<sub>2</sub> Photocatalytic Sensor for Chemical Oxygen Demand Determination in Water Research*, Water Research 39, 2005, 1340-1346
- Dijkstra, et.al., *Modeling The Photocatalytic Degradation of Formic Acid in A Reactor with Immobilized Catalyst*, Chem. Engin. Sci., 57, 2002, 4895-4907.
- Fujishima, A., Hashimoto, K., and Watanabe, T., *TiO<sub>2</sub> Photocatalysis Fundamentals and Applications*, BKC, Inc, Japan, 1999.
- 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.



- Harper, J.C. et.al., *Effect of Catalyst Type on The Kinetics of Photoelectrochemical Disinfection of Water Inoculated with E. Coli*, *J. Applied Electrochem.*, 31,2001, 623-628.
- Herrmann, J.M., *Heterogeneous Photocatalysis: Fundamental and Application to The Removal of Various Types of Aqueous Pollutants*, *Cat. Today*, 53, 1999, 115-129.
- Hoffmann, M. R., et.al. *Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis*. *Chemical Reviews*, 1995, 95(1), 69-96.
- Huheey, J.E, Keiter, E.A, and Keiter, R.L., *Inorganic Chemistry: Principles of Structure and Reactivity*, 4th ed., Harper Collins College Publishers, New York, 1993, p. 272-276
- Jiang, D., *Studies of Photocatalytic Processes at Nanoporous TiO<sub>2</sub> Film Electrodes by Photoelectrochemical Techniques and Development of A Novel Methodology for Rapid Determination of Chemical Oxygen Demand*, Griffith University, 2004.
- Kamat, P.V., *Photochemistry on Nonreactive and Reactive (Semiconductor) Surface*. *Chem. Rev.*, 93, 1993, 267-300.
- Kim, Y.C., et.al., *Relationship Between Theoretical Oxygen Demand and Photocatalytic Chemical Oxygen Demand for Specific Classes of Organic Chemicals*. *Analyst* 125: 1915-1918, 2000.
- Lee, K.H. et. al. *Evaluation of Chemical Oxygen Demand (COD) Based on Coulometric Determination of Electrochemical Oxygen Demand (EOD) Using Surface Oxidized Copper Electrode*. *Analytica Chimica Acta*, 1999, 398, 161-171.
- Lee, K.H. et.al. *Chemical Oxygen Demand Sensor Employing A Thin Layer Electrochemical Cell*, *Analytica Chimica Acta*, 1999, 386, 211-220
- Lee, K.H. et.al. *Disposable Chemical Oxygen Demand Sensor Using a Microfabricated Clark-Type Oxygen Electrode with a TiO<sub>2</sub> Suspension Solution*, *Electroanalysis*, 2000, 12, 1334-1338

- Linsebigler, A.L., Guangquan, L. and Yates, J.T., *Photocatalysis on TiO<sub>2</sub> Surface: Principles, Mechanisms, and Selected Results*, Chem. Rev, 95, 1995, 735-758.
- Matthews, R.W., *Photooxidation of Organic Impurities in Water Using Thin Films of Titanium Dioxide*, J. Phys.Chem., 91, 1987, 3328-3333.
- Mills, A., and Le Hunte, S., *An Overview of Semiconductor Photocatalysis*, J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry, 108, 1997, 1-35.
- Muris, *Pengembangan Sensor COD Berbasis Fotoelektrokatalisis Evaluasi Respon Terhadap Beberapa Senyawa Organik*. Depok, Universitas Indonesia, 2009.
- Nurdin, M., Wibowo, W., Supriyono, Febrian, M.B., Surahman, H., Krisnandi, Y.K., Gunlazuardi, J., *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. 2008.
- Parala, H., et.al., *Synthesis of Nano-scale TiO<sub>2</sub> Particles by a Nonhydrolytic Approach*, J. Mat. Chem., 2002, 12,1625-1627.
- Reynoso, S.V.C., et.al., *Preparation and Characterization of SnO<sub>2</sub>-F/TiO<sub>2</sub> Photoconductive Film by Film Spray Pyrolysis*. UNESP: Brazil.ICAM, 2009.
- Rosler-Fromme, R., Scholz, F., and Fesenius, *A Solid Composite Electrode For The Determination of The Electrochemical Oxygen Demand of Aqueous Samples*, J. Anal. Chem., 1996, 356, 197-201
- Saptiama, Indra., *Pengembangan Sistem Sensor Chemical Oxygen Demand Berbasis Fotoelektrokatalis : Optimalisasi Respon Arus Cahaya Terhadap Beberapa Senyawa Organik* . Universitas Indonesia, 2008
- Serpone, N., and Pelizzeti, E., *Photocatalysis, Fundamentals and Applications*, John Wiley & Sons, New York, 1989.
- Supriyono, *Pengembangan COD (Chemical Oxygen Demand) Probe Berbasis Fotoelektrokatalisis*. Depok: Universitas Indonesia, 2007.

- Terzian, R and Serpon, N., *Heterogeneous Photocatalyzed Oxidation of Cresote Components: Mineralization of Xylenols by Illuminated TiO<sub>2</sub> in Oxygenated Aqueous Media*, J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry., 89, 1998, 163-175.
- Zhao, H., et.al., *Development of A Direct Photoelectrochemical Method for Determination of Chemical Oxygen Demand*, Anal. Chem. 2004, 76, 155-160
- Zhao, H., Jiang, D., Zhang, S., Catterall, K., John, R. *Development of a Direct Photoelectrochemical Method for Determination of Chemical Oxygen Demand*. 2004, Anal. Chem. 76, 155-160.
- Zhang S., Jiang, D., and Zhao, H., *Development of Chemical Oxygen Demand On – Line Monitoring System Based on A Photoelectrochemical Degradation Principle*. ACS, 2006.
- Zhang S., Lihong Li and Huijun Zhao., *A Portable Photoelectrochemical Probe for Rapid Determination of Chemical Oxygen Demand in Wastewaters*, Environment Science Technology, 2009.
- Zhang, S., Lihong, Li, and Huijun Zhao, Li., G. *A Portable Miniature UV-LED Based Photoelectrochemical System for Determination of Chemical Oxygen Demand in Wastewater*. Queensland: Griffith University.
- Zhang, S., Lihong, Li, and Huijun Zhao, Li., G. *A low cost universal photoelectrochemical detector for organic compounds based on photoelectrocatalytic oxidation at a nanostructured TiO<sub>2</sub> photoanode*. Journal of Electroanalytical Chemistry. 656, 211-217, 2011.

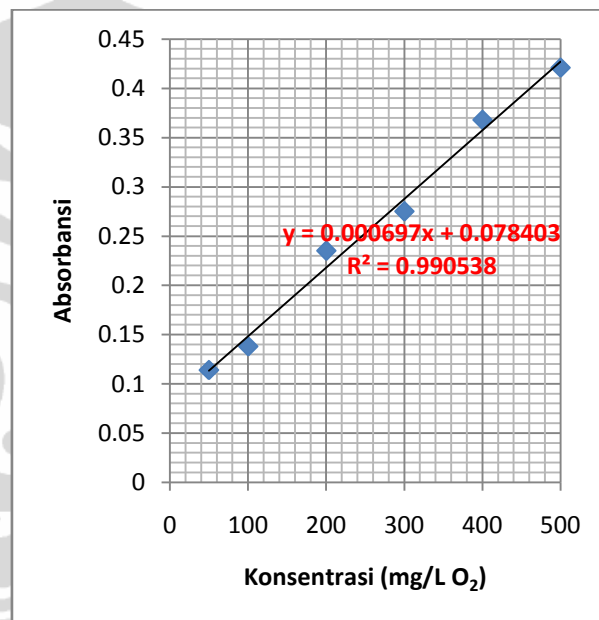
**Lampiran 1.** Skema sistim sensor COD

**Lampiran 2.** Data Percobaan COD Konvensional ”*Closed Refluks Colorimetry Method*”

KHP dilarutkan 425 mg KHP ke dalam 1000 mL aquades. KHP memiliki COD<sub>teori</sub> sebesar 1,176 mg O<sub>2</sub>/mg dan larutan ini mempunyai COD<sub>teori</sub> sebesar 500 µg O<sub>2</sub>/mL. Lalu konsentrasi COD<sub>teori</sub> divariasikan dari 50 – 500 mg/L O<sub>2</sub>.

Kurva Kalibrasi

COD (mg/L O <sub>2</sub> )	Absorbansi
50	0.114
100	0.138
200	0.235
300	0.275
400	0.368
500	0.421



Hasil Analisa Limbah:

Sampel Lingkungan	Absorbansi	COD (mg/LO <sub>2</sub> )
Danau Politeknik	0.111	46.76
Danau Kenanga	0.178	142.89

### Lampiran 3. Perhitungan nilai COD teoritis senyawa glukosa

Perhitungan dilakukan dengan reaksi:



n glukosa = 24

$$[\text{COD}]_{\text{teori}} = 8000 \cdot n \cdot C$$

$$\begin{aligned} \text{Konsentrasi } \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 &= 50 \text{ mgL}^{-1} \\ &= \frac{50 \text{ mg}}{1 \text{ L}} \times \frac{1 \text{ g}}{1000 \text{ mg}} \times \frac{1 \text{ mol}}{180,15 \text{ g}} \times 24 \text{ e}^- \\ &= 6,66 \times 10^{-3} \text{ Me} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Nilai COD teoritis} &= 8000 \times 6,66 \times 10^{-3} \text{ Me} \\ &= 53,28 \text{ mg/L O}_2 \end{aligned}$$

Perhitungan COD teoritis terhadap berbagai konsentrasi:

konsententrasi (ppm)	COD teoritis
1	1.07
5	5.33
10	10.66
20	21.31
40	42.62
50	53.28
80	85.25
100	106.56
200	213.12
400	426.24
600	639.36
800	852.48

#### Lampiran 4. Perhitungan nilai COD teoritis senyawa asam oksalat

Perhitungan dilakukan dengan reaksi:



n asam oksalat = 2

$$[\text{COD}]_{\text{teori}} = 8000 \cdot n \cdot C$$

$$\begin{aligned} \text{Konsentrasi C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 &= 50 \text{ mgL}^{-1} \\ &= \frac{50 \text{ mg}}{1 \text{ L}} \times \frac{1 \text{ g}}{1000 \text{ mg}} \times \frac{1 \text{ mol}}{90,03 \text{ g}} \times 2 \text{ e}^- \\ &= 1,11 \times 10^{-3} \text{ Me} \end{aligned}$$

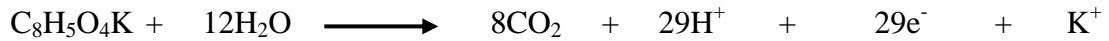
$$\begin{aligned} \text{Nilai COD teoritis} &= 8000 \times 1,11 \times 10^{-3} \text{ Me} \\ &= 8,89 \text{ mg/L O}_2 \end{aligned}$$

Perhitungan COD teoritis terhadap berbagai konsentrasi:

konsententrasi (ppm)	COD teoritis
1	0.18
5	0.89
10	1.78
20	3.55
40	7.11
50	8.89
80	14.22
100	17.77
200	35.54
400	71.09
600	106.63
800	142.17

### Lampiran 5. Perhitungan nilai COD teoritis senyawa KHP

Perhitungan dilakukan dengan reaksi:



$$n \text{ KHP} = 29$$

$$[\text{COD}]_{\text{teori}} = 8000.n.C$$

$$\begin{aligned} \text{Konsentrasi C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 &= 50 \text{ mgL}^{-1} \\ &= \frac{50 \text{ mg}}{1 \text{ L}} \times \frac{1 \text{ g}}{1000 \text{ mg}} \times \frac{1 \text{ mol}}{204,22 \text{ g}} \times 29 \text{ e}^- \\ &= 7,1 \times 10^{-3} \text{ Me} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Nilai COD teoritis} &= 8000 \times 7,1 \times 10^{-3} \text{ Me} \\ &= 56,83 \text{ mg/L O}_2 \end{aligned}$$

Perhitungan COD teoritis terhadap berbagai konsentrasi:

konsentersasi (ppm)	COD teoritis
1	1.14
5	5.68
10	11.37
20	22.73
40	45.46
50	56.83
80	90.93
100	113.66
200	227.32
400	454.63
600	681.95
800	909.27



**Lampiran 6.** Perhitungan nilai COD teoritis senyawa asam benzoat

Perhitungan dilakukan dengan reaksi:



n asam benzoat = 24

$$[\text{COD}]_{\text{teori}} = 8000 \cdot n \cdot C$$

$$\begin{aligned} \text{Konsentrasi C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 &= 50 \text{ mgL}^{-1} \\ &= \frac{50 \text{ mg}}{1 \text{ L}} \times \frac{1 \text{ g}}{1000 \text{ mg}} \times \frac{1 \text{ mol}}{122,12 \text{ g}} \times 30 \text{ e}^- \\ &= 1,22 \times 10^{-2} \text{ Me} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Nilai COD teoritis} &= 8000 \times 1,22 \times 10^{-2} \text{ Me} \\ &= 98,26 \text{ mg/L O}_2 \end{aligned}$$

Perhitungan COD teoritis terhadap berbagai konsentrasi:

konsenterasi (ppm)	COD teoritis
1	1.97
5	9.83
10	19.65
20	39.31
40	78.61
50	98.26
80	157.22
100	196.53
200	393.06
400	786.11
600	1179.17
800	1572.22