



UNIVERSITAS INDONESIA

**PENGEMBANGAN SISTEM SENSOR *CHEMICAL OXYGEN DEMAND*
(COD) BERBASIS FOTOELEKTROKATALISIS : PEMANFAATAN
METODE STANDAR ADISI TERHADAP BEBERAPA SURFAKTAN**

SKRIPSI

Diajukan sebagai salah satu syarat untuk memperoleh gelar sarjana sains

**Wanti Utami
0806327004**

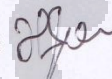
**FAKULTAS MATEMATIKA DAN ILMU PENGETAHUAN ALAM
PROGRAM STUDI KIMIA
DEPOK
JULI 2012**

HALAMAN PERNYATAAN ORISINALITAS

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

Nama : Wanti Utami

NPM : 0806327004

Tanda Tangan : 

Tanggal : 09 Juli 2012

LEMBAR PENGESAHAN

Skripsi ini diajukan oleh :
Nama : Wanti Utami
NPM : 0806327004
Program Studi : Sarjana
Judul Penelitian : Pengembangan Sistem *Chemical Oxygen Demand* (COD)
Berbasis Fotoelektrokatalisis : Pemanfaatan Metode Standar
Adisi terhadap Beberapa Surfaktan

Diajukan sebagai bagian persyaratan yang diperlukan untuk memperoleh gelar Sarjana Sains pada Program Studi Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam Universitas Indonesia.

Pembimbing I : Dr. Jarnuzi Gunlazuardi

(Jarnuzi)

Pembimbing II : Dr. Ivandini Tribidasari A., S.Si, M.Si

(Ivandini)

Penguji : Asep Saefumillah, Ph.D

(Asep Saefumillah)

Penguji : Dr. Yoki Yulizar, M.Sc

(Yoki Yulizar)

Penguji : Ismunaryo M., M.Phil

(Ismunaryo)

KATA PENGANTAR

Segala puji bagi Allah SWT yang telah melimpahkan semua rahmat dan karunia-Nya sehingga atas izin-Nya penulis dapat menyelesaikan skripsi ini sesuai dengan yang diharapkan. Sholawat serta salam semoga tercurah kepada Rasullullah SAW.

Penulis juga menyadari tanpa adanya bantuan banyak pihak baik sejak masa perkuliahan hingga proses penyusunan skripsi ini akan sangat sulit bagi penulis untuk menyelesaikan skripsi ini. Oleh karena itu penulis ingin mengucapkan terima kasih atas segala bantuan yang telah diberikan selama ini terutama kepada :

1. Orangtua yang telah memberikan perhatian, dukungan dan doa yang tidak pernah putus dalam masa perkuliahan hingga penyelesaian skripsi ini. Seluruh keluarga besar penulis, terima kasih karena telah memberikan doa, dukungan dan bantuan selama ini,
2. Bapak Dr. Jarnuzi Gunlazuardi selaku pembimbing yang telah menyediakan waktu, tenaga, pikiran serta kesabaran dalam membimbing penulis sehingga skripsi ini dapat selesai,
3. Ibu Dr. Ivandini Tribidasari A., S.Si, M.Si selaku pembimbing atas bantuan waktu, tenaga, pikiran serta kesabaran dalam membimbing penulis sehingga skripsi ini dapat selesai,
4. Bapak Dr. Ridla Bakri selaku Ketua Departemen Kimia FMIPA Universitas Indonesia, Ibu Dra.Tresye Utari selaku koordinator penelitian, dan seluruh staf pengajar Departemen Kimia UI yang telah memberikan kesempatan serta bimbingan, wawasan, dan ilmu yang bermanfaat,
5. Pak Hedi, terimakasih atas bantuan dan diskusi yang diberikan kepada Penulis selama proses penelitian ini,
6. Pak Soleh , Mbak Ina, Mbak Cucu, Mbak Ema, Mbak Tri, Pak Trisno perpus, Pak Min, Pak Kiri, Pak Mardji, dan Pak Hadi, terima kasih atas bantuannya selama ini,
7. Asef Purwanti, Dewi P, Khusnul, sebagai rekanan di laboratorium, terimakasih atas kerjasamanya,

8. Ka Uchi atas segala nasehat, bantuan dan arahnya sehingga penulis bisa menyelesaikan skripsi ini dengan baik,
 9. Bimo, Esti, Irna, Helen, Budi, Andreas, Mika yang telah banyak membantu dalam penelitian ini, terutama dalam hal kegalauan Penulis,
 10. Rasti, Inna, terimakasih karena telah memberikan tumpangan menginap selama proses penyelesaian skripsi, bantuannya dalam pengetikan dan diskusi yang menyenangkan,
 11. Rendy Arciano, terimakasih atas kebersamaan, kesabaran, nasehat, teguran yang selalu diberikan kepada Penulis,
 12. Syahreza, Hadi, Kak Tegar, Kak Widi, Rina, Nia, Disa dan rekan-rekan penelitian lantai tiga lainnya,
 13. Teman-teman angkatan 2008 yang tidak dapat disebutkan satu persatu semoga kompak selalu dalam rangkaian keluarga besar kimia UI,
 14. Adik-adik angkatan 2009, 2010, dan 2011 semoga skripsi ini dapat bermanfaat dan mampu memberikan tambahan wawasan kepada kalian
 15. Dan semua pihak yang tidak dapat disebutkan satu persatu yang telah membantu dan memberikan dukungan serta semangat kepada penulis
- Pada akhirnya penulis berharap skripsi dapat bermanfaat bagi kemajuan ilmu pengetahuan. Amin.

Depok, Juni 2012

Penulis

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

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

Nama : Wanti Utami
NPM : 0806327004
Program Studi : Kimia
Departemen : Kimia
Fakultas : MIPA
Jenis karya : Skripsi

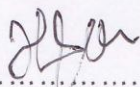
demi pengembangan ilmu pengetahuan, menyetujui untuk memberikan kepada Universitas Indonesia **Hak Bebas Royalti Noneksklusif (*Non-exclusive Royalty-Free Right*)** atas karya ilmiah saya yang berjudul :

Pengembangan Sistem *Chemical Oxygen Demand* (COD) Berbasis Foelektrokatalisis : Pemanfaatan Metode Standar Adisi terhadap Beberapa Surfaktan

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

Demikian pernyataan ini saya buat dengan sebenarnya.

Dibuat di : Depok
Pada tanggal : 04 Juli 2012
Yang menyatakan


.....
(Wanti Utami)

ABSTRAK

Nama : Wanti Utami
Program Studi : Kimia
Judul : Pengembangan Sistem Sensor *Chemical Oxygen Demand* (COD) Berbasis Fotoelektrokatalis : Pemanfaatan Metode Standar Adisi terhadap Beberapa Surfaktan

Penelitian ini merupakan bagian dari pengembangan metode baru dalam penentuan nilai COD berbasis fotoelektrokatalisis sebagai alternatif untuk menggantikan metode penentuan nilai COD konvensional kurang ramah lingkungan. Metode ini memanfaatkan foto anoda titanium dioksida sebagai pembangkit oksidator. Dalam proses fotoelektrokatalisis, terjadi reaksi oksidasi senyawa organik pada permukaan TiO_2 yang diamati dengan munculnya arus cahaya selama proses pengukuran yang berkorelasi dengan banyaknya jumlah oksigen yang dibutuhkan untuk mengoksidasi zat organik dalam air. Arus cahaya tersebut dapat digunakan untuk menentukan nilai COD dalam sampel. Dalam penelitian ini diuji COD berbasis fotoelektrokatalisis terhadap sampel tiruan berupa surfaktan dan sampel lingkungan. Surfaktan yang digunakan adalah LAS, SDS, Triton X-100. Dalam proses penentuan tersebut diterapkan metode standar adisi menggunakan surfaktan-surfaktan tersebut agar pengaruh matrik sampel dapat dikurangi. Hasil penelitian menunjukkan bahwa sensor COD ini memberikan respon linieritas yang berbeda terhadap tiap jenis surfaktan, untuk Triton X-100 linieritas berada pada konsentrasi $< 0,5$ Meq, SDS pada konsentrasi $< 2,0$ Meq dan LAS pada konsentrasi $< 2,5$ Meq. Hasil uji terhadap sampel lingkungan dengan metode fotoelektrokatalisis, memberikan persen kesalahan relatif sebesar 47,09 % untuk pengujian dengan satu senyawa standar dan 8,64 % untuk pengujian dengan standar campuran bila dibandingkan dengan nilai COD yang ditentukan secara konvensional.

Kata Kunci : fotoelektrokatalis, COD, metode standar adisi, surfaktan

xiv+82 halaman : 39 gambar; 11 tabel

Daftar Pustaka : 29 (1987-2011)

ABSTRACT

Name : Wanti Utami
Program Study : Chemistry
Title : Development Of Chemical Oxygen Demand Sensor System Based on Photoelectrocatalysis : Utilization of Standar Addition Method on Various Surfactants

This research is a part of the development of new method in the determination of COD values based on photoelectrocatalysis that can be used as an alternative method to replace the conventional method which is not environmental friendly. The PECOD (Photoelectrochemical Chemical Oxygen Demand) was employing titanium dioxide photo anode, as an oxidant generator, replacing potassium dichromate in conventional method. In this process, organic compound oxidation reaction occurs at the TiO_2 surface that can be monitored as emergence photocurrent during the process. The photocurrents have a correlation with the number of required amount of oxygen to oxydized organic compounds in the water. Thus, the COD value can be easily derived from the observed photocurrent. In this research, the mentioned PECOD was examined to determine COD value of the synthetic sample such as surfactants and environmental sample as well. The surfactants are LAS, SDS, and Triton X-100. The standar addition was employed, in order to reduce the matrix effect of the sampel. The results showed that this sensor has different linearity for each surfactants, the linearity of Triton X-100 is in range $< 0,5$ Meq, SDS is $< 2,0$ Meq dan LAS is $< 2,5$ Meq. In addition, the COD values that were determined by proposed PECOD method gave 47,0 % error for one standard analyte and 8,64 % for compound standard analyte.

Keyword : photoelectrocatalyst, COD, standard addition method, surfactant

xiv+82 pages : 39 pictures; 11 tables

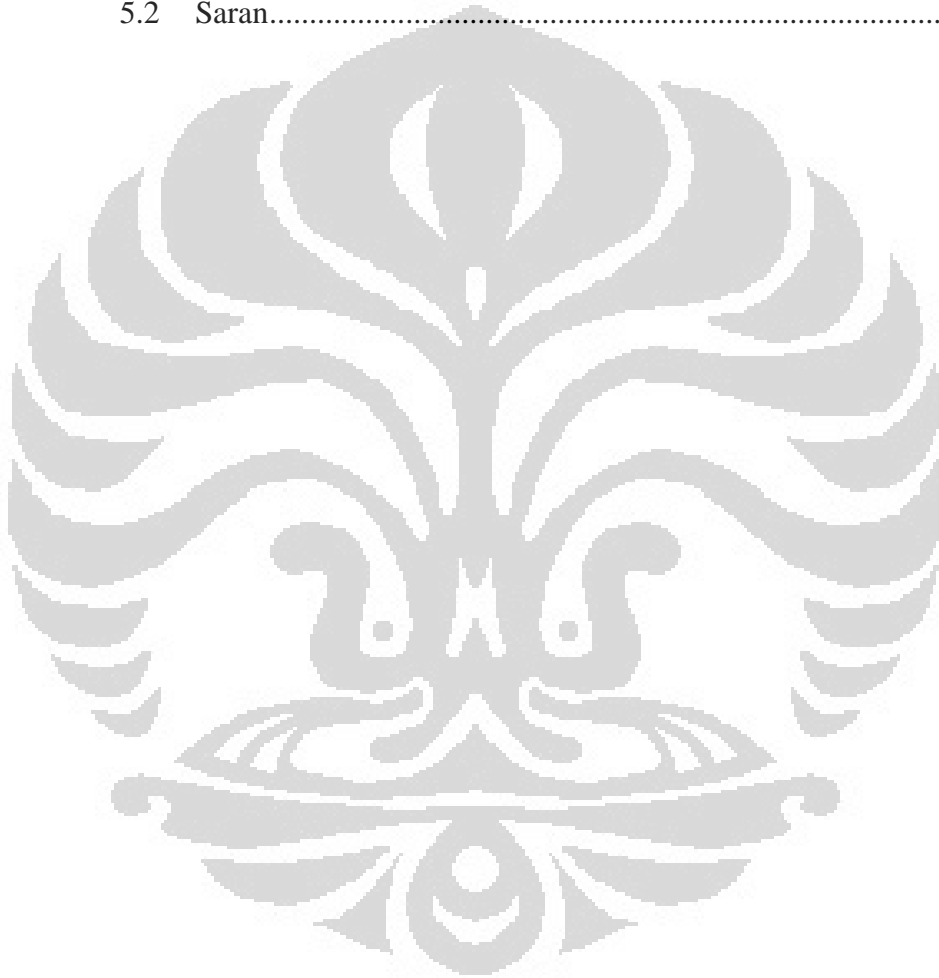
Bibliography : 29 (1987-2011)

DAFTAR ISI

HALAMAN JUDUL.....	i
HALAMAN PERNYATAAN ORISINALITAS... Error! Bookmark not defined.	
LEMBAR PENGESAHAN	Error! Bookmark not defined.
KATA PENGANTAR	iii
HALAMAN PERNYATAAN PERSETUJUAN PUBLIKASI TUGAS AKHIR UNTUK KEPENTINGAN AKADEMIS	Error! Bookmark not defined.
ABSTRAK.....	vi
ABSTRACT.....	viii
DAFTAR ISI.....	ix
DAFTAR GAMBAR	xii
DAFTAR TABEL.....	xv
DAFTAR LAMPIRAN.....	xvi
BAB 1 PENDAHULUAN.....	1
1.1 Latar Belakang Masalah.....	1
1.2 Perumusan Masalah	5
1.3 Tujuan Penelitian	6
1.4 Ruang Lingkup Penelitian.....	6
1.5 Hipotesis.....	6
BAB 2 TINJAUAN PUSTAKA.....	7
2.1 Semikonduktor	7
2.2 Semikonduktor TiO ₂	9
2.3 Mekanisme reaksi fotokatalitik semikonduktor TiO ₂	11
2.4 Mekanisme degradasi fotokatalitik senyawa organik dalam air .	14
2.5 Preparasi Inner Wall Conductive Glass Tube (IWCGT)	15
2.6 Preparasi dan Karakterisasi Fotokatalis TiO ₂	16
2.6.1 Sintesis Koloid TiO ₂	16
2.6.2 Karakterisasi TiO ₂	16
2.6.3 Immobilisasi TiO ₂	17
2.7 Fotoelektrokatalis.....	19
2.7.1 Fotoelektrokatalisis pada senyawa organik	20
2.8 Chemical Oxygen Demand (COD)	21
2.8.1 Penentuan COD dengan Metode Dikromat	21
2.8.2 Penentuan COD dengan Metode Fotoelektrokatalis.....	22
2.9 Metode Standar Adisi.....	25
2.10 Senyawa Uji	26
2.10.1 <i>Linear Alkilbenzen Sulfonat (LAS)</i>	26

	2.10.2	Sodium Dodesil Sulfat (SDS).....	28
	2.10.3	Triton X-100.....	30
BAB 3		METODE PENELITIAN	33
	3.1	Lokasi.....	33
	3.2	Bahan.....	33
	3.3	Peralatan.....	33
	3.4	Prosedur Kerja.....	34
	3.4.1	Sintesis TiO ₂ <i>nanosize</i> dengan template <i>Poly Ethylene Glycol</i> secara sol gel	34
	3.4.2	Preparasi Inner Wall Conductive Glass Tube (IWCGT) ...	34
	3.4.3	Immobilisasi TiO ₂	34
	3.4.4	Pembuatan Probe COD.....	34
	3.4.5	Preparasi Lampu UV	35
	3.4.6	Pembuatan Larutan Elektrolit NaNO ₃ 0,1 M.....	35
	3.4.7	Pembuatan Larutan Induk Surfaktan	35
	3.4.8	Pengukuran Respon <i>Photocurrent</i>	38
	3.4.9	Penentuan <i>Chemical Oxygen Demand</i> (COD) metode standar.....	39
BAB 4		HASIL DAN PEMBAHASAN	40
	4.1	Preparasi Lapis Tipis TiO ₂	40
	4.2	Pendekatan Konseptual.....	41
	4.3	Penentuan Arus Bersih (<i>i_{net}</i>).....	43
	4.4	Respon Fotoelektrokimia pada Berbagai Surfaktan.....	44
	4.4.1	Respon Arus Cahaya terhadap Larutan LAS.....	45
	4.4.2	Respon Arus Cahaya terhadap Larutan SDS	48
	4.4.3	Respon arus Cahaya terhadap Triton X-100.....	50
	4.5	Respon Arus Cahaya Metode Standar Adisi pada Sampel Tiruan	53
	4.5.1	Respon Arus Cahaya terhadap Metode Standar Adisi dengan Menggunakan Zat yang Sama untuk Sampel Tiruan dan Larutan Standar	53
	4.5.2	Respon Arus Cahaya dalam Metode Standar Adisi dengan Menggunakan Zat yang Berbeda untuk Sampel Tiruan dan Larutan Standar.....	59

4.5.3	Respon Arus Cahaya dalam Metode Standar Adisi dengan menggunakan Zat Campuran untuk Sampel Tiruan dan Larutan Standar.....	62
4.6	Respon Sensor COD terhadap Seluruh Senyawa Uji.....	65
4.7	Perbandingan Pengukuran COD dengan Metode Fotoelektrokatalisis dan Metode Standar terhadap Sampel Lingkungan	67
BAB 5	KESIMPULAN DAN SARAN	69
5.1	Kesimpulan	69
5.2	Saran.....	70

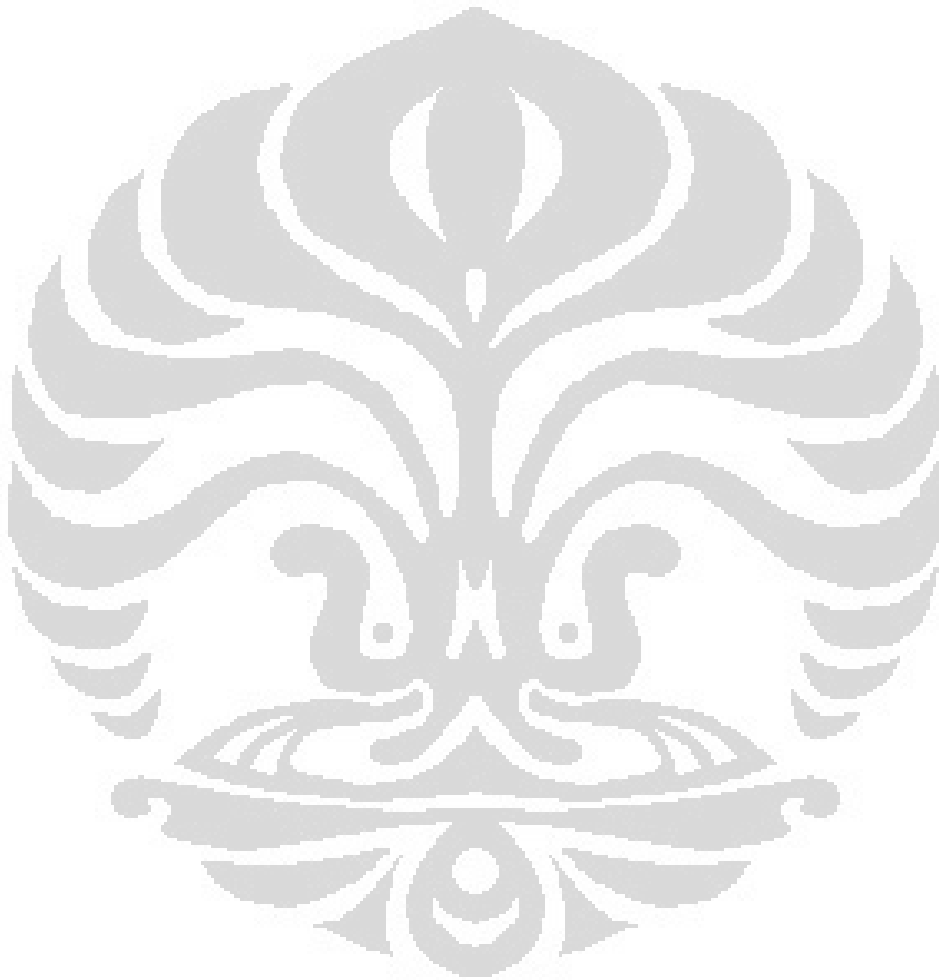


DAFTAR GAMBAR

Gambar 2.1 Energi pita beberapa fotokatalis umum.....	9
Gambar 2.2 Tiga bentuk kristal TiO ₂ : a. Brookite, b. Anatase, c. Rutile.....	10
Gambar 2.3 Diagram Energi Bentuk Rutile yang Kontak dengan Anatase.....	11
Gambar 2.4 Tahapan Mekanisme Fotokatalitik.....	12
Gambar 2.5 Skema dari proses transfer muatan pada <i>double layer</i> TiO ₂ /SnO ₂	15
Gambar 2.6 Difraktogram Hasil Analisis XRD pada TiO ₂ Sintesis.....	16
Gambar 2.7 Tahapan pelapisan pada metode <i>dip coating</i>	19
Gambar 2.8 Diagram Proses Fotoelektrokatalisis.....	20
Gambar 2.9 Photocurrent pada Sistem Fotoelektrokatalis dengan Tipe Degradasi “ <i>Non Exhaustive</i> ”.....	23
Gambar 2.10 Mekanisme degradasi LAS.....	28
Gambar 2.11 Mineralisasi rantai alkil SDS.....	30
Gambar 2.12 Mekanisme degradasi <i>nonylphenol polyetoxylate</i>	32
Gambar 3.1 Skema tabung gelas yang dinding dalamnya berlapis SnO-F dan TiO ₂	35
Gambar 4.1 Respon Fotoelektrokatalitik dari surfaktan SDS pada konsentrasi tertentu.....	43
Gambar 4.2 Hasil arus cahaya dari larutan blanko (0,1 M NaNO ₃) dan larutan yang mengandung elektrolit beserta SDS.....	44
Gambar 4.3 Respon Arus Cahaya secara <i>Multi Pulse Amperometry</i> terhadap larutan LAS.....	46
Gambar 4.4 (A) Kecenderungan kenaikan arus cahaya <i>steady state</i> (<i>i_{st}</i>) seiring dengan kenaikan konsentrasi LAS (B) Linieritas arus cahaya <i>steady state</i> (<i>i_{st}</i>) terhadap konsentrasi LAS pada rentang konsentrasi 1-12 ppm.....	47
Gambar 4.5 (A) Kecenderungan kenaikan arus cahaya bersih (<i>i_{net}</i>) seiring dengan kenaikan konsentrasi LAS (B) Linieritas arus cahaya bersih (<i>i_{net}</i>) terhadap konsentrasi LAS pada rentang konsentrasi 1-12 ppm.....	47
Gambar 4.6 Respon Arus Cahaya secara <i>Multi Pulse Amperometry</i> terhadap larutan SDS.....	49
Gambar 4.7 (A) Kecenderungan kenaikan arus cahaya <i>steady state</i> (<i>i_{st}</i>) seiring dengan kenaikan konsentrasi SDS (B) Linieritas arus cahaya <i>steady state</i> (<i>i_{st}</i>) terhadap konsentrasi SDS pada rentang konsentrasi 1-8 ppm.....	49
Gambar 4.8 (A) Kecenderungan kenaikan arus cahaya bersih (<i>i_{net}</i>) seiring dengan kenaikan konsentrasi SDS (B) Linieritas arus cahaya bersih (<i>i_{net}</i>) terhadap konsentrasi SDS pada rentang konsentrasi 1-8 ppm.....	50
Gambar 4.9 Respon Arus Cahaya secara <i>Multi Pulse Amperometry</i> terhadap larutan Triton X-100.....	51

Gambar 4.10 (A) Kecenderungan kenaikan arus cahaya <i>steady state</i> (i_{st}) seiring dengan kenaikan konsentrasi Triton X-100 (B) Linieritas arus cahaya <i>steady state</i> (i_{st}) terhadap konsentrasi Triton X-100 pada rentang konsentrasi 1-12 ppm.....	51
Gambar 4.11 (A) Kecenderungan kenaikan arus cahaya bersih (i_{net}) seiring dengan kenaikan konsentrasi Triton X-100 (B) Linieritas arus cahaya bersih (i_{net}) terhadap konsentrasi Triton X-100 pada rentang konsentrasi 1-12 ppm	52
Gambar 4.12 (A) Respon <i>Multi Pulse Amperometry</i> dalam metode standar adisi pada sampel tiruan dan larutan standar analit yang mengandung LAS (B) Linieritas arus cahaya bersih (i_{net}) dalam metode standar adisi terhadap sampel tiruan dan larutan standar analit yang mengandung LAS	54
Gambar 4.13 Kurva standar adisi i_{net} terhadap COD teoritis dari larutan standar dan sampel yang sama (LAS)	55
Gambar 4.14 Linieritas arus cahaya bersih (i_{net}) dalam metode standar adisi terhadap sampel tiruan yang mengandung 5 ppm SDS dan larutan standar analit yang mengandung 10 ppm SDS	56
Gambar 4.15 Kurva standar adisi i_{net} terhadap COD teoritis dari larutan standar dan sampel yang sama (SDS)	57
Gambar 4.16 Linieritas arus cahaya bersih (i_{net}) dalam metode standar adisi terhadap sampel tiruan yang mengandung 5 ppm Triton X-100 dan larutan standar analit yang mengandung 10 ppm Triton X-100	58
Gambar 4.17 Kurva standar adisi i_{net} terhadap COD teoritis dari larutan standar dan sampel yang sama (Triton X-100)	58
Gambar 4.18 Linieritas arus cahaya bersih (i_{net}) dalam metode standar adisi terhadap sampel tiruan yang mengandung 5 ppm SDS dan larutan standar analit yang mengandung 10 ppm Triton X-100	60
Gambar 4.19 Kurva standar adisi i_{net} terhadap COD teoritis dari larutan standar dan sampel yang berbeda (SDS dan Triton X-100)	60
Gambar 4.20 Linieritas arus cahaya bersih (i_{net}) dalam metode standar adisi terhadap sampel tiruan yang mengandung 3 ppm LAS dan larutan standar analit yang mengandung 12 ppm SDS	61
Gambar 4.21 Kurva standar adisi i_{net} terhadap COD teoritis dari larutan standar dan sampel yang berbeda (LAS dan SDS).....	61
Gambar 4.22 Linieritas arus cahaya bersih (i_{net}) dalam metode standar adisi terhadap sampel tiruan yang mengandung senyawa campuran dan larutan standar analit berupa 10 ppm SDS.....	63
Gambar 4.23 Kurva standar adisi i_{net} terhadap COD teoritis dari larutan standar campuran dan sampel tiruan yang mengandung SDS	63

Gambar 4.24 Linieritas arus cahaya bersih (i_{net}) dalam metode standar adisi terhadap sampel tiruan yang mengandung 10 ppm SDS dan larutan standar analit berupa senyawa campuran	63
Gambar 4.25 Kurva standar adisi i_{net} terhadap COD teoritis dari larutan standar campuran dan sampel tiruan yang mengandung SDS	64
Gambar 4.26 Respon seluruh senyawa uji dibandingkan konsentrasi ekuivalen terhadap i_{net}	65
Gambar 4.27 Hubungan antara konsentrasi ekuivalen dengan i_{net} untuk berbagai surfaktan	66



DAFTAR TABEL

Tabel 2.1 Metoda Pelapisan TiO ₂ dan Bahan Penyangga.....	18
Tabel 4.1 Respon arus <i>steady state</i> cahaya LAS.....	47
Tabel 4.2 Respon arus cahaya dalam metode standar adisi pada sampel tiruan dan larutan analit yang mengandung LAS	54
Tabel 4.3 Respon arus cahaya dalam metode standar adisi pada sampel tiruan dan larutan analit yang mengandung SDS	56
Tabel 4.4 Respon arus cahaya dalam metode standar adisi pada sampel tiruan dan larutan analit yang mengandung Triton X-100.....	57
Tabel 4.5 Perbandingan konsentrasi sampel tiruan teoritis dengan percobaan pada metode standar adisi untuk sampel tiruan dan larutan standar analit dari senyawa yang sama	59
Tabel 4.6 Perbandingan konsentrasi sampel tiruan teoritis dengan COD percobaan pada metode standar adisi untuk sampel tiruan dan larutan standar analit dari senyawa yang berbeda.....	61
Tabel 4.7 Perbandingan konsentrasi sampel tiruan teoritis dengan percobaan pada metode standar adisi untuk sampel tiruan dan larutan standar analit dari senyawa yang berbeda	61
Tabel 4.8 Perbandingan konsentrasi sampel tiruan teoritis dengan COD percobaan pada metode standar adisi untuk sampel tiruan dan larutan standar analit dari senyawa yang berbeda.....	64
Tabel 4.9 Perbandingan konsentrasi sampel tiruan teoritis dengan percobaan pada metode standar adisi untuk sampel tiruan dan larutan standar analit dari senyawa campuran.....	64
Tabel 4.10 Perbandingan hasil analisis sampel lingkungan antara metode standar dengan metode fotoelektrokatalisis	68

DAFTAR LAMPIRAN

Lampiran 1. Diagram alir penelitian	75
Lampiran 2. Diagram Alir Pembuatan Lapis Tipis TiO ₂	76
Lampiran 3. Preparasi Probe COD.....	77
Lampiran 4. Skema Pengukuran COD Fotoelektrokatalisis	78
Lampiran 5. Contoh perhitungan nilai teoritis senyawa surfaktan dalam contoh limbah cair	79
Lampiran 6. Data pengukuran dan perhitungan i_{net} larutan LAS 1 ppm menggunakan potensiostat.....	80
Lampiran 7. Data Pengukuran COD Metode Konvensional “ <i>Closed Reluks Colorimetry Method</i> ”.....	81



BAB 1 PENDAHULUAN

1.1 Latar Belakang Masalah

Air merupakan kebutuhan dasar dan utama bagi seluruh makhluk hidup di muka bumi. Air dengan kualitas baik merupakan hal penting yang harus dipenuhi guna kelangsungan dan kelestarian makhluk hidup. Seiring dengan meningkatnya aktivitas manusia terhadap penggunaan air, menyebabkan perubahan terhadap kualitas air. Sebagian besar dari air alami, air domestik, dan air industri mengandung zat organik. Meskipun dalam 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.

Penentuan jumlah zat organik dalam air umumnya dilakukan dengan mengukur kebutuhan oksigen yang diperlukan untuk mendegradasi zat organik, dapat dilakukan baik secara biologi maupun kimia. 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*). BOD adalah suatu karakteristik yang menunjukkan jumlah oksigen terlarut yang diperlukan oleh mikroorganisme untuk mengurai atau mendekomposisi bahan organik dalam kondisi aerob (Umayal dan Cuvin, 1988; Metcalf & Eddy, 1991). Sedangkan COD adalah jumlah oksigen yang diperlukan untuk mengurai seluruh bahan organik yang terkandung dalam air (Boyd, 1990). Hal ini karena bahan organik yang ada sengaja diurai secara kimia dengan menggunakan oksidator kuat kalium dikromat pada kondisi asam dan panas dengan katalisator perak sulfat (Boyd, 1990; Metcalf & Eddy, 1991), sehingga segala macam zat organik baik yang sulit terurai maupun mudah terurai dapat teroksidasi. 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 reproduksibel 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 (H_2SO_4) serta pereaksi yang sangat toksik ($Hg(II)$ dan $Cr(VI)$) dan mahal (Ag_2SO_4) dan sulit untuk dibuat otomatis (Zhao, H., et.al., 2004, dan Zhang, S., Jiang, D., Zhao, H., 2006).

Berbagai usaha telah dilakukan untuk mencari metoda alternatif yang lebih baik dan ramah lingkungan. Perkembangan metoda-metoda penentuan COD dapat diklasifikasikan menjadi dua kategori. Pertama, metoda yang didasarkan pada prinsip oksidasi kimia secara konvensional dan sederhana dalam proses analisisnya. Kedua, metoda yang berdasarkan pada oksidasi elektrokatalitik pada bahan organik dan disertai pengukuran secara elektrokimia (Y.C. Kim, S. Sasaki, K. Yano, K. Ikebukuro, K. Hashimoto, I. Karube, 2000). Usaha yang kedua ini lebih menarik perhatian karena sifatnya yang sederhana, cepat, langsung dan mudah diotomatisasikan.

Adapun beberapa peneliti telah dan sedang mengembangkan metode lain dengan menggantikan peranan oksidator dalam reaksi kimia untuk mendegradasi zat organik dengan sistem fotoelektrokimia. Karube dkk (*Analytica Chimica Acta*, 1999) mengembangkan sensor COD dengan menggunakan sistem elektrokimia dengan menggunakan tembaga yang dilapisi tembaga oksida sebagai anoda dengan menggunakan beberapa senyawa organik yang mudah dioksidasi seperti karbohidrat dan asam amino. Namun, hasilnya masih kurang memuaskan dibandingkan metode konvensional. Hal tersebut terjadi karena beberapa hal, yaitu adanya sinyal oksidasi air yang cukup besar sehingga menutupi sinyal oksidasi senyawa organik, ketidakmungkinan untuk menggunakan elektroda inert yang normal dan daya oksidasi elektroda yang terbatas oleh daya oksidasi elektrokatalis. Selanjutnya Karube *et al.* (2001) mengembangkan metode COD yang berbasis pada oksidasi fotokatalitik. TiO_2 digunakan sebagai fotokatalis menggantikan oksidator konvensional $Cr(IV)$ untuk mendegradasi senyawa

organik. Konsentrasi oksigen permukaan elektroda yang menurun, akibat reaksi oksidasi fotokatalitik, diamati sebagai signal analitik melalui sensor oksigen. Signal dari sensor oksigen yang berupa arus akan proporsional dengan kadar oksigen terlarut. Perbedaan kadar oksigen pada saat sebelum dan saat sedang atau setelah reaksi fotokatalitik dijalankan akan diolah menjadi nilai COD. Namun, metode ini masih memiliki keterbatasan yakni total zat organik yang terdegradasi masih rendah akibat dari konsentrasi oksigen dalam air kecil.

Jiang *et al.* (2004) dengan metode yang berbeda dari sebelumnya, mengembangkan metode analisis COD yang berbasis fotoelektrokatalis yang disebut PECOD (*Photoelectrochemical Oxygen Demand*). Menggunakan *Linier Sweep Voltammetry* sebagai metode pengukuran dengan lapis tipis TiO₂ pada *conducting glass ITO (Indium Tin Oxide)*, sebagai elektroda kerjanya. Nilai COD didapat dengan menggunakan persamaan Faraday dimana terdapat hubungan antara muatan dengan konsentrasi zat. Apabila muatan hasil pengukuran diketahui maka konsentrasi oksigen yang dibutuhkan dalam reaksi senyawa organik dapat ditentukan. Namun metode ini memiliki keterbatasan yakni memiliki daerah kelinieran yang rendah yaitu 0-100 mg/L O₂.

Supriyono *et al.* (2007) dan Nurdin *et al.* (2008) juga telah mengembangkan metode penentuan COD yang mirip dengan yang dilaporkan Jiang *et al.* Kemiripan itu terletak pada prinsip kerja alat dan pengukuran. Sedangkan perbedaannya terletak pada teknis konfigurasi sel fotoelektrokimia dan arah sumber foton. Hal tersebut memungkinkan penyinaran tanpa harus melalui badan larutan. Dengan cara tersebut sinyal arus cahaya tidak akan terpengaruh oleh material atau spesi pengganggu jalannya sinar yang terdapat dalam contoh yang diukur (misalnya, partikel tersuspensi, spesi pengasorpsi sinar UV, dll). Penentuan COD ini berbasis sistem fotoelektrokatalis menggunakan lapis tipis TiO₂ yang berukuran nano agar diperoleh film *anode* yang mempunyai luas permukaan yang besar dan sangat reaktif serta susunan sel fotoelektrokimia dan arah sumber foton yang berbeda dengan metode yang dikembangkan Jiang. Hasil penelitian Supriyono dan Nurdin ternyata menghasilkan respon linier yang lebih besar, yaitu 0-200 mg/L O₂. Akan tetapi pada penelitian ini baru teruji pada beberapa zat seperti glukosa, KHP, dan metanol.

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

Zhang, S. et al (2009) telah mengembangkan sistem pengukuran COD secara *on-site*. Sistem *probe* fotoelektrokimia berupa elektroda TiO₂ berukuran nano, dengan sumber sinar ultraviolet berupa UV-LED dan sistem elektrokimia berukuran mikro berupa USB *electrochemical station*. Secara keseluruhan sistem difungsikan dan dikontrol menggunakan laptop. Alat mampu mendeteksi sampai 0,2 ppm COD dan kisaran linier pada rentang 0–120 ppm COD. Sistem ini masih mempunyai kelemahan berupa penyinaran sinar UV harus melewati badan air sebelum sampai elektroda lapisan tipis TiO₂ sehingga matriks sampel masih mengganggu hasil pengukuran.

Gunlazuardi, J. et al. (2009) telah mengembangkan konfigurasi alat fotoelektrokatalisis, dimana anoda kerja berupa lapisan tipis TiO₂ berukuran nano disanggakan pada dinding dalam tabung gelas dan penyinaran sumber cahaya dari luar tabung, sehingga pengukuran tidak terganggu oleh matrik contoh air. Pada penelitian tersebut masih menggunakan sumber sinar UV berdimensi cukup besar sehingga agak sulit untuk pengukuran secara *on-site*. Alat masih mampu melakukan pengukuran secara linier sampai nilai COD 150 ppm, hasil ini lebih baik daripada yang dilakukan oleh Zhang, S., et al.(2009). Perhitungan nilai COD sudah menggunakan komputer secara manual tetapi belum dilakukan secara otomatis menggunakan suatu *software* (perangkat lunak).

Pada penelitian Saptiama, I. (2010), penentuan nilai COD dilakukan dengan metode fotoelektrokatalisis dalam keadaan optimalisasi yang dilakukan

terhadap intensitas lampu UV, bias potensial, tingkat pelapisan TiO₂ dan pengaruh pH. Pada penelitian ini belum dilakukan karakterisasi terhadap TiO₂ hasil sintesis dan elektroda kerja lapis tipis TiO₂. Selain itu, metode yang digunakan dalam pendekatan penentuan nilai COD berbeda dengan sebelumnya yakni dengan menggunakan tipe degradasi “*non exhaustive*”. Dengan menggunakan tipe degradasi “*non exhaustive*”, arus cahaya bersih (i_{net}) pada keadaan tunak (*steady state*) yang berasal dari oksidasi senyawa organik dijadikan sebagai *signal* untuk menentukan nilai COD.

Pada penelitian ini, penentuan nilai COD dilakukan dengan menggunakan TiO₂ sebagai oksidator dan SnO-F sebagai substrat penghantar IWCGT dengan menggunakan sistem *batch* serta memanfaatkan metode standar adisi untuk menentukan nilai COD pada beberapa surfaktan. Pemanfaatan metode standar adisi dilakukan untuk meminimalisasikan pengaruh perbedaan matrik akibat perbedaan komposisi sampel.

1.2 Perumusan Masalah

Perlu diteliti apakah surfaktan yang merupakan senyawa organik dengan kemampuannya menurunkan tegangan permukaan dan memiliki rantai karbon yang cukup panjang, dapat didegradasi oleh sistem fotoelektrokatalisis dan memberikan sinyal arus yang dapat dikonversi dan memberikan informasi tentang nilai COD yang tidak berbeda secara signifikan terhadap metode standar. Pada penelitian ini dipilih surfaktan LAS, SDS, dan Triton X-100 karena surfaktan-surfaktan ini dianggap dapat mewakili surfaktan yang ada di dalam sampel lingkungan karena penggunaannya secara umum sebagai campuran bahan pembersih dalam produk rumah tangga.

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

pengelolaan pengambilan sinyal analitik penentuan COD secara fotoelektrokatalisis.

1.3 Tujuan Penelitian

1. Mempelajari pembuatan lapisan tipis TiO_2 pada tabung gelas dengan sistem *batch* dan penggunaannya sebagai sensor COD.
2. Mempelajari pemanfaatan metode standar adisi dalam pengukuran COD secara fotoelektrokatalisis.
3. Mempelajari karakteristik keluaran sensor COD yang dikembangkan terhadap keberadaan zat organik uji, berupa surfaktan jenis LAS, SDS, Triton X-100, dalam contoh air.

1.4 Ruang Lingkup Penelitian

Pada penelitian ini dipelajari penggunaan sistem batch dan pemanfaatan metode standar adisi untuk penentuan nilai COD secara fotoelektrokatalisis pada sistem batch. Pemanfaatan metode standar adisi dilakukan, baik terhadap sampel dan larutan standar dari senyawa yang sama maupun pada sampel dan larutan standar dari senyawa berbeda serta evaluasi responnya terhadap beberapa surfaktan yaitu LAS, SDS, Triton X-100.

1.5 Hipotesis

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

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

BAB 2 TINJAUAN PUSTAKA

2.1 Semikonduktor

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. Semikonduktor adalah bahan yang memiliki celah energi antara 0,5-5,0 eV (Zhao, Jiang, S. Zhang, Catterall, & John, 2004). Bahan dengan energi celah sebesar itu, jika menerima foton dengan energi yang sesuai ($> E_g$) maka elektron pada pita valensi akan tereksitasi ke pita konduksi. Elektron yang telah berada pada pita konduksi dapat bergerak bebas, sehingga bahan tersebut dapat menghantar listrik. Bahan dengan tanpa energi celah atau yang memiliki energi celah sangat kecil, yaitu kurang dari 0,5 eV, elektronnya akan dengan mudah pindah ke pita konduksi, sehingga bahan tersebut menghantar listrik (konduktor). Sedangkan bahan dengan energi celah di atas 5 eV, karena sulitnya elektron berpindah ke pita konduksi, menyebabkan bahan tersebut tidak mampu menghantar arus listrik (isolator).

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

Pada logam, tingkat energinya kontinyu, sehingga elektron yang dieksitasi oleh cahaya akan mengalami de-eksitasi dengan mudah. Karena umur pasangan elektron-*hole* sangat pendek sehingga fenomena ini tidak dapat dimanfaatkan. Keberadaan *band gap* pada semikonduktor mencegah deaktivasi pasangan

elektron-*hole* sehingga *lifetime* pasangan elektron-*hole* cukup lama untuk berperan pada transfer elektron antarmuka (Serpone, N.& Pelizzeti, E., 1989).

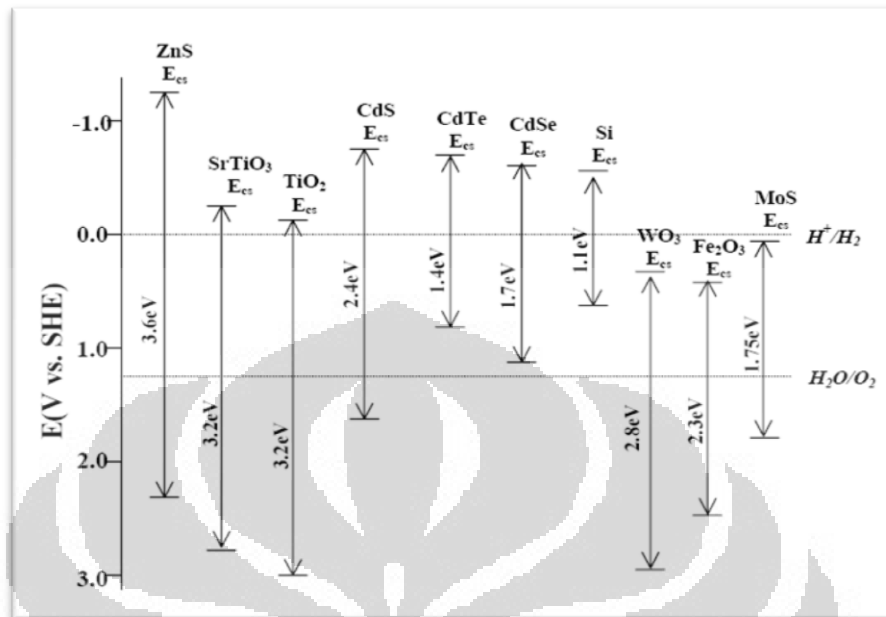
Pada proses fotokatalitik, ketika semikonduktor mengadsorpsi cahaya yang berenergi sama atau lebih besar dari energi celah pita maka akan terjadi pemisahan muatan atau fotoeksitasi dalam semikonduktor (Zhao *et al.*, 2004). Elektron (e) akan tereksitasi ke pita konduksi meninggalkan lubang positif (h^+) pada pita valensi. Umur lubang positif pada semikonduktor lebih panjang dari umur *hole* pada konduktor sehingga keberadaan lubang positif ini dapat dimanfaatkan (Hoffmann, Martin, Choi, & Bahnemann, 1995). Secara termodinamika, tingkat energi pada sisi pita konduksi merupakan ukuran dari kekuatan reduksi dari elektron, sedangkan energi pada sisi pita valensi menunjukkan kekuatan lubang positif untuk melakukan oksidasi. Makin negatif potensial sisi valensi makin besar daya oksidasi lubang positif.

Gambar 2.1, memperlihatkan energi gap beberapa semikonduktor dan korelasinya dengan potensial redoks, yang memberikan gambaran wilayah reaksi fotokatalisis yang dapat diakomodasi. Pada prinsipnya semuanya dapat digunakan untuk reaksi fotokatalisis, namun sifat-sifat samping dari beberapa zat kurang menguntungkan dalam praktek pengoperasiannya. Misalnya, logam *sulfide* mudah mengalami korosi; ZnO tidak stabil secara kimia karena mudah larut dalam air dan membentuk $Zn(OH)_2$.

Kinerja suatu katalis memerlukan beberapa kriteria yaitu;

1. Aktivitas, yaitu kemampuan katalis untuk mengkonversi reaktan menjadi produk yang diinginkan.
2. Selektivitas, yaitu kemampuan katalis mempercepat satu reaksi di antara beberapa reaksi yang terjadi sehingga produk yang diinginkan dapat diperoleh dengan produk sampingan seminimal mungkin.
3. Kestabilan, yaitu lamanya katalis memiliki aktivitas dan selektivitas seperti pada keadaan semula.
4. Rendemen katalis/Yield, yaitu jumlah produk tertentu yang terbentuk untuk setiap satuan reaktan yang dikonsumsi (biasanya dinyatakan dalam % berat produk).

5. Kemudahan diregenerasi, yaitu proses mengembalikan aktivitas dan selektivitas katalis seperti semula.



Sumber : [Jiang, 2004]

Gambar 2.1 Energi pita beberapa fotokatalis umum

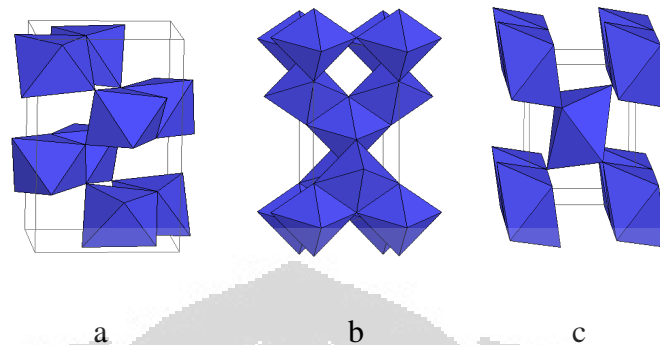
2.2 Semikonduktor TiO_2

TiO_2 merupakan katalis yang banyak dipilih untuk proses fotokatalitik karena (Serpone, N.& Pelizzeti, E., 1989; Mills, A., & Le Hunte, S., 1997)

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

TiO_2 mempunyai tiga macam struktur kristal, yaitu anatase, rutil dan brookite. TiO_2 jenis anatase lebih fotoaktif daripada jenis rutil karena luas permukaan anatase lebih besar daripada rutil sehingga sisi aktif per unit anatase lebih besar ketimbang yang dimiliki rutil. Struktur brookite paling tidak stabil dan paling sulit dipreparasi sehingga jarang digunakan dalam proses fotokatalitik (Fujishima, A., Hashimoto, K., & Watanabe, T., 1999; Jiang, D., 2004). Struktur anatase memiliki band gap sebesar 3,2 eV yang setara dengan energi gelombang cahaya UV dengan panjang gelombang 388 nm. Untuk struktur rutil, band gapnya

adalah 3,0 eV setara dengan energi gelombang cahaya dengan panjang gelombang 413 nm.



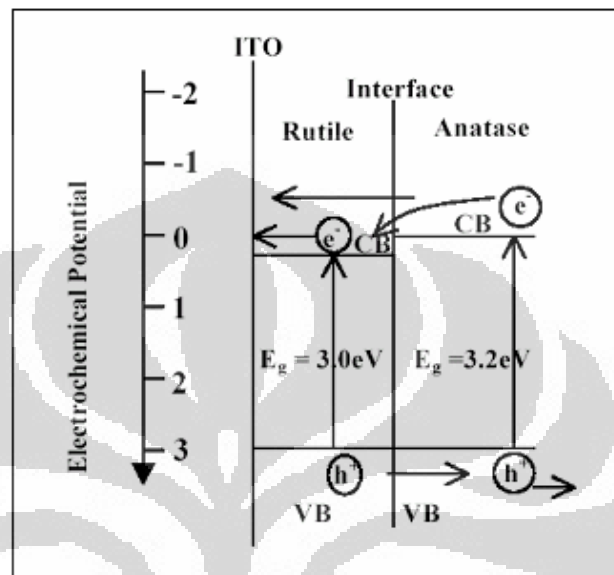
[sumber: ruby.colorado.edu]

Gambar 2.2 Tiga bentuk kristal TiO₂: a. Brookite, b. Anatase, c. Rutile

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 rutile. Energi pita valensi untuk anatase dan rutile 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 rutile 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 TiO₂ anatase dapat mereduksi molekul oksigen (O₂) menjadi superoksida (O₂ \bullet) secara elektrolisis. Superoksida ini juga mempunyai sifat yang sama dengan radikal hidroksil dalam mendegradasi material organik (Mills, A., & Le Hunte, S., 1997; Terzian, R & Serpon, N., 1998).

Berdasarkan teori pita semikonduktor, campuran semikonduktor dengan band gap yang berbeda akan mendorong transfer elektron dan pemisahan

pasangan elektron hole sehingga menekan rekombinasi elektron dengan hole. Begitu pasangan elektron hole terbentuk, elektron cenderung untuk berpindah ke sistem pita konduksi semikonduktor lainnya sehingga memperlama umur pasangan elektron *hole* dan menekan rekombinasi (Jiang, D., 2004).



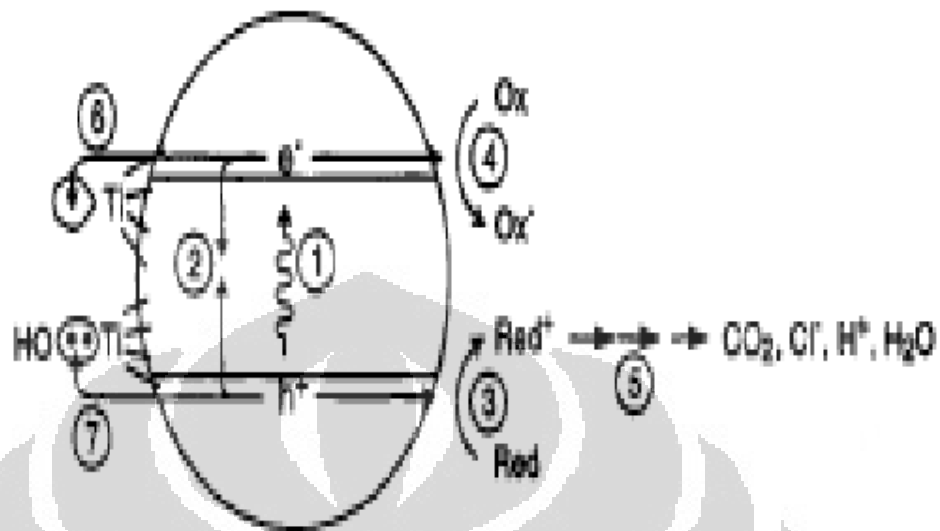
[sumber : Jiang, D., 2004]

Gambar 2.3 Diagram Energi Bentuk Rutile yang Kontak dengan Anatase

2.3 Mekanisme reaksi fotokatalitik semikonduktor TiO_2

Fotokatalis merupakan kombinasi dari fotokimia dan katalis, karena pada reaksi fotokatalitik baik cahaya maupun katalis diperlukan untuk mempercepat reaksi kimia. 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. Fotokatalis selalu diawali dengan iluminasi cahaya kemudian terjadi penyerapan foton, dimana jika energi yang diberikan setara maupun lebih besar dari celah energi yang dimiliki TiO_2 maka akan terjadi eksitasi elektron dari pita valensi menuju pita konduksi yang menghasilkan pasangan hole dan elektron. Pasangan hole dan elektron memiliki peranan penting dalam proses fotokatalitik dimana lubang yang ditinggal elektron pada pita valensi berperan terhadap mekanisme oksidasi sedangkan elektron pada pita konduksi berperan terhadap mekanisme reduksi.

Tahapan yang terjadi selama proses fotokatalitik dijelaskan seperti pada Gambar 2.4 (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

Reaksi fotokatalitik secara umum terbagi dalam empat tahap, yaitu:

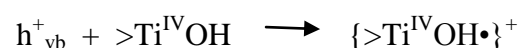
1. Reaksi pembentukan elektron konduksi dan hole valensi sebagai pembawa muatan (e^-_{cb} , h^+_{vb}) oleh foton.

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

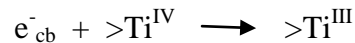
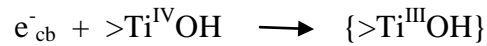


2. Penangkapan pembawa muatan (*charge carrier trapping*)

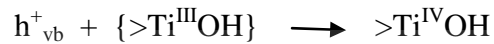
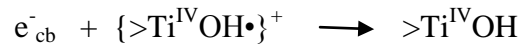
Selanjutnya hole yang terbentuk pada pita valensi akan terjebak dalam gugus titanol.



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



3. Rekombinasi pembawa muatan (*charge carrier recombination*) disertai pembebasan energi dalam bentuk panas



4. Transfer muatan antarmuka

Reaksi oksidasi oleh hole pada pita valensi



Reaksi reduksi oleh elektron pada pita konduksi



Keterangan:

$>TiOH$: permukaan TiO_2 dalam keadaan terhidrat

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

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

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

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

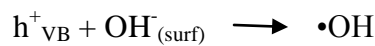
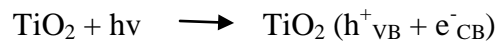
$\{>Ti^{III}OH\}$: elektron pita konduksi yang terjebak di permukaan

red : donor elektron

oks : akseptor elektron

Lubang positif (*hole*) pada pita valensi mempunyai sifat pengoksidasi yang sangat kuat (+1,0 sampai +3,5 V relatif terhadap elektroda hidrogen Nernst), sedangkan elektron pada pita konduksi mempunyai sifat pereduksi yang juga sangat kuat (+0,5 sampai -1,5 V relatif terhadap elektroda hidrogen Nernst). Reaksi degradasi fotokatalitik senyawa organik dapat terjadi langsung oleh *hole*

maupun secara tidak langsung oleh radikal hidroksil ($\bullet\text{OH}$) yang terbentuk akibat interaksi *hole* dengan air, atau ion hidroksil.



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



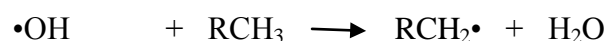
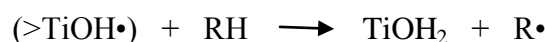
Radikal hidroksil sangat reaktif menyerang senyawa organik menghasilkan CO_2 , H_2O dan ion-ion halida jika molekul organik mengandung atom-atom halogen (Hoffmann, M.R., *et al.*, 1995).

2.4 Mekanisme degradasi fotokatalitik senyawa organik dalam air

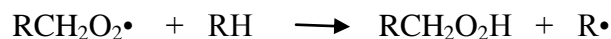
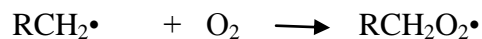
Degradasi fotokatalitik senyawa organik dapat terjadi karena *hole* yang terdapat pada pita valensi merupakan oksidator yang sangat kuat (+1,0 sampai +3,1 vs SHE) sehingga dapat mengoksidasi senyawa organik secara langsung. Sedangkan radikal hidroksil merupakan oksidator yang cukup kuat dan sangat reaktif menyerang senyawa-senyawa organik sehingga dapat terdegradasi menjadi CO_2 , H_2O , NH_3 dan ion-ion halida (bila senyawa organik tersebut mengandung atom-atom halida).

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

I. Tahap inisiasi



II. Tahap propagasi

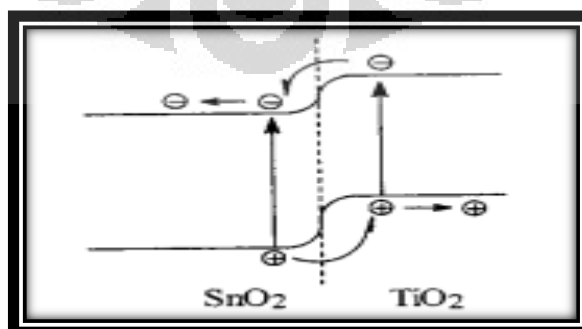


III. Tahap terminasi (pembentukan CO_2)



2.5 Preparasi Inner Wall Conductive Glass Tube (IWC GT)

Inner Wall Conductive Glass Tube (IWC GT) merupakan tabung gelas penghantar yang dipreparasi melalui pelapisan SnO didoping F (SnO-F) pada tabung gelas. Oksida timah (SnO) merupakan oksida penting yang digunakan sebagai material dielektrik yang efisien, material katalis, material penghantar yang transparan. Film SnO yang didoping telah banyak digunakan sebagai penghantar transparan berbentuk kristal cair, thin-film sel surya, dan peralatan ortoelektrik lainnya (J. Proscia, R.G. Gordon, 1992). Flourin dipilih sebagai dopan karena memiliki transparansi dan daya penghantar yang tinggi (Cao *et al.*, 2000). SnO-F berperan sebagai substrat penghantar dari elektron yang dihasilkan pada proses redoks yang terjadi pada lapisan TiO_2 sehingga mengurangi hambatan internal pada sistem elektrokimia.



[sumber : Cao et al, 2000]

Gambar 2.5 Skema dari proses transfer muatan pada *double layer* $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$

Universitas Indonesia

Berdasarkan skema di atas, menunjukkan photoregenerasi elektron pada sistem $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$ terakumulasi pada SnO_2 dan hole terakumulasi pada TiO_2 karena pembentukan *heterojunction* pada interface TiO_2/SnO (Nurdin, 2008).

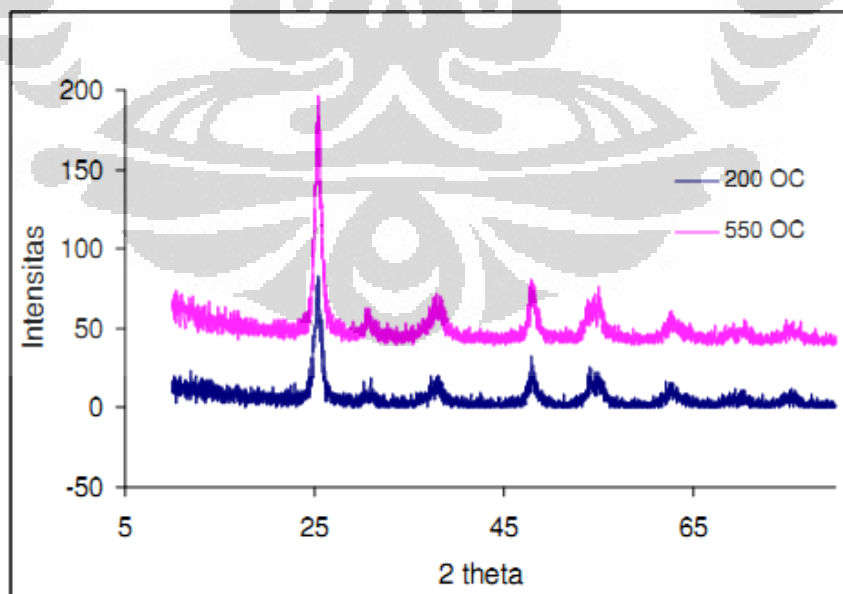
2.6 Preparasi dan Karakterisasi Fotokatalis TiO_2

2.6.1 Sintesis Koloid TiO_2

Preparasi dan karakterisasi elektroda TiO_2 merupakan hal terpenting untuk mengetahui indikasi adanya keberhasilan aktivitas fotokatalitik TiO_2 . Aktivitas fotokatalitik TiO_2 tergantung pada struktur kristalin dari mikrostruktur TiO_2 , struktur kristal tersebut ditentukan pada saat preparasi dan teknik imobilisasinya. TiO_2 koloid dapat dibuat dengan beberapa metode (Jiang, D., 2004):

1. Kondensasi gas inert
2. Sintesis nyala dengan oksidasi TiCl_4
3. Sintesis oksidasi hidrotermal dari logam Ti.
4. Pengendapan hidrolitik dari titanium alkoksida atau garam titanium (metode sol-gel). Metode sol-gel menghasilkan homogenitas yang bagus dan memungkinkan pembuatan struktur metastabil pada suhu rendah.

2.6.2 Karakterisasi TiO_2



[sumber : Santoso, I., 2010]

Gambar 2.6 Difraktogram Hasil Analisis XRD pada TiO_2 Sintesis

Universitas Indonesia

Data hasil karakterisasi dengan X-ray diffraction (XRD), selain digunakan untuk menentukan bentuk struktur kristal TiO₂, dapat juga digunakan untuk menentukan ukuran kristal TiO₂ dengan menggunakan persamaan Scherrer (Behnajady M.A., *et.al.*, 2007). Bentuk persamaan Scherrer yang diturunkan dari hukum Bragg adalah sebagai berikut;

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

Dimana :

t : diameter kristal

λ : panjang gelombang sinar X yang digunakan

B : lebar puncak pada setengah intensitas maksimum

$$B = \frac{1}{2} (\theta_{01} - \theta_{02}) = \theta_1 - \theta_2 \dots\dots\dots (2.11)$$

θ_B = sudut difraksi

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

Gambar 2.6 adalah difraktogram sinar-X hasil analisis katalis TiO₂ berbentuk serbuk, dimana terlihat adanya puncak-puncak yang memberikan informasi identitas bentuk kristal TiO₂ yang telah disintesis. Hasil pengukuran XRD katalis TiO₂ menunjukkan adanya 7 buah puncak untuk sampel yang mengalami pemanasan 200 °C, dan 4 buah puncak pada sampel yang dikalsinasi pada suhu 550 °C. Setelah dibandingkan dengan kartu interpretasi data menunjukkan bahwa TiO₂ hasil sintesis menggunakan metode sol gel merupakan kristal dengan struktur anatase. Ukuran kristal dihitung menggunakan persamaan Scherrer. Hasil perhitungan ukuran partikel TiO₂ yang disintesis adalah sebagai berikut 10,52 nm (pemanasan 200 °C) dan 11,23 nm (kalsinasi 550 °C).

2.6.3 Imobilisasi TiO₂

Untuk menyiapkan film TiO₂ 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 TiO₂ yang diimobilisasi.

Berbagai substrat digunakan untuk imobilisasi TiO₂ 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 TiO₂ 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 TiO₂ diimobilisasikan pada logam mulia maka akan terjadi proses elektrokimia murni pada sisi yang tidak terlapsi, sehingga menimbulkan komplikasi.

Ada empat macam cara untuk imobilisasi TiO₂ pada permukaan substrat yaitu (Fujishima, A., Hashimoto, K., & Watanabe, T.,1999):

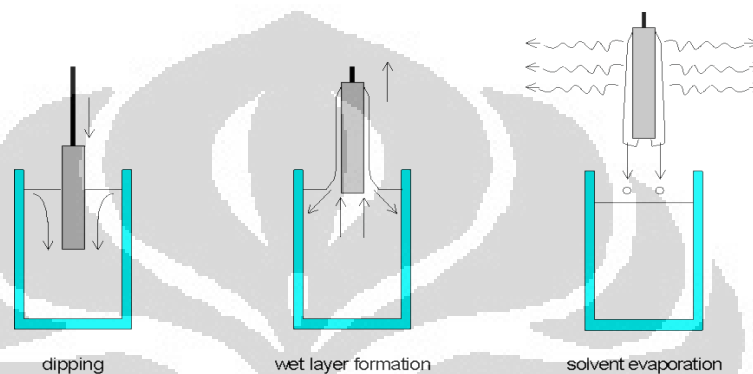
- 1) *Dip coating*
- 2) *Spin coating*
- 3) *Screen printing*
- 4) *Spray/ spread coating*

Tabel 2.1 Metoda Pelapisan TiO₂ 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, silica gel, pelat kaca, timah oksida, gelas
3.	Oksidasi dari logam induk secara elektrokimia	titanium
4.	<i>Thermal</i>	titanium, <i>alloy</i> titanium
5.	Anodisasi TiCl ₂	timah oksida, gelas, Ti, Pt, dan Au
6.	Pelapisan elektroporetik	stainless steel
7.	Penyemprotan plasma	<i>alloy</i> titanium
8.	Semprotan serbuk aerosol	gelas berpori
9.	Pemusingan	gelas, quartz
10.	Pelapisan fase cair	pelat kaca

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

Metode *spread coating* biasanya sesuai untuk membuat lapisan film yang tebal sedangkan metode *dip coating* lebih sesuai untuk membuat lapisan yang tipis. Pada metode *dip coating*, pelapisan TiO₂ dilakukan dengan mencelupkan substrat ke dalam koloid TiO₂ kemudian diambil dengan selang waktu beberapa menit. Metode ini bahkan mampu menghasilkan lapis tipis TiO₂ dalam ukuran nanometer. Ketebalan dipengaruhi oleh viskositas fluida, kerapatan dan tegangan permukaan (Indra, 2010).



Gambar 2.7 Tahapan pelapisan pada metode *dip coating*

2.7 Fotoelektrokatalis

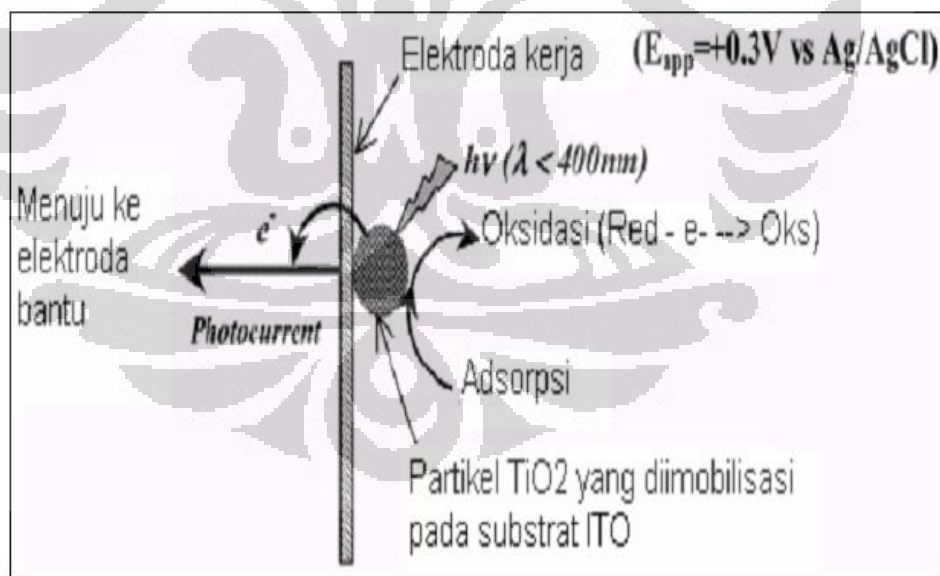
Fotoelektrokatalisis adalah proses reaksi katalisis dengan bantuan foton dan tegangan elektron. Mekanisme fotoelektrokatalisis mirip dengan mekanisme fotokatalisis biasa, namun terdapat penambahan variabel elektrik (tegangan) sehingga dapat digunakan untuk mengamati hubungan reaksi fotokatalitik dengan arus cahaya yang timbul.

Tegangan yang dihasilkan pada sistem fotokatalisis dengan energi potensial positif membuat elektron-elektron dapat ditangkap oleh elektroda kerja dan mengalir kembali ke *counter electrode* melalui rangkaian eksternal. Tegangan tersebut memicu oksidasi zat organik dan air pada elektroda kerja yang mengandung TiO₂. Selanjutnya elektron-elektron yang melewati rangkaian sel dapat ditentukan rapat arusnya dengan amperometer. Arus yang dihasilkan melalui proses proses fotokatalitik tersebut dinamakan arus cahaya (*photocurrent*).

Hole atau *photohole* merupakan oksidator yang sangat kuat (+3,1 V) yang mampu menyerang elektron dari senyawa yang diserap pada semikonduktor.

Secara termodinamika baik senyawa organik maupun air dapat dioksidasi oleh *photohole* yang terjebak pada permukaan. Nano partikel yang diimobilisasi pada substrat konduktif membentuk elektroda lapisan tipis TiO₂ nanoporous. Elektroda lapis tipis TiO₂ berukuran nano mempunyai luas permukaan yang cukup besar dan mampu mengoksidasi secara fotokatalitik senyawa organik bersamaan dengan oksidasi air.

Elektroda lapis tipis TiO₂ 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 2.7). *Photocurrent* atau muatan yang dihasilkan merupakan ukuran langsung oksidasi senyawa organik yang dapat digunakan sebagai *signal* analitik (Anderson, M.A., Kim, D.H., 1996; Zhao, H., *et al.*, 2004; Zhang, S., Jiang, D., & Zhao, H., 2006).



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

Gambar 2.8 Diagram Proses Fotoelektrokatalisis

2.7.1 Fotoelektrokatalisis pada senyawa organik

Berdasarkan absorptivitas senyawa organik dan proses absopsi pada permukaan TiO₂, senyawa organik dikelompokkan menjadi adsorbat lemah dan

adsorbat kuat. Adsorbat lemah merupakan zat organik yang tertahan lemah pada permukaan TiO₂. Dengan perubahan potensial, adsorbat lemah akan memberikan nilai *photocurrent* yang naik secara linier kemudian bila sudah mencapai titik jenuhnya maka akan menjadi datar. Pada nilai *photocurrent* yang naik, seluruh reaksi fotokatalitik dikontrol oleh perpindahan elektron menuju lapisan *depletion layer*. Perpindahan tersebut terjadi karena adanya mekanisme transfer elektron pada *outer sphere*. Sedangkan pada titik jenuhnya, reaksi dikontrol oleh laju penangkapan *photohole* pada antarmuka. Adsorbat lemah merupakan penangkap hidroksil yang bagus, contohnya, yaitu glukosa, metanol dan fenol.

Adsorbat kuat merupakan zat organik yang dapat tertahan kuat pada permukaan TiO₂. Dengan perubahan potensial, adsorbat kuat akan memberikan nilai *photocurrent* yang naik secara linier hingga mencapai nilai maksimum kemudian turun. Nilai *photocurrent* yang naik berbanding lurus dengan naiknya konsentrasi substrat sedangkan nilai *photocurrent* yang turun berhubungan dengan penurunan laju penangkapan *photohole* yang kemungkinan diakibatkan oleh akumulasi molekul organik atau intermedietnya pada permukaan TiO₂. Interaksi antara permukaan TiO₂ dengan adsorbat kuat cenderung membentuk kompleks permukaan sehingga terjadi mekanisme transfer elektron pada *inner sphere*. Contoh dari adsorbat kuat, yaitu KHP, asam oksalat, asam salisilat dan asam malonat. (Hoffmann *et al.*, 199)

2.8 Chemical Oxygen Demand (COD)

COD adalah ukuran jumlah oksigen yang dibutuhkan (mg/L) untuk mendegradasi material organik yang terdapat di air. COD merupakan salah satu parameter kualitas air dalam suatu perairan. Jika nilai COD tinggi melebihi standar perairan yang ada maka kualitas air tersebut buruk sehingga nilai COD berbanding lurus dengan menurunnya kualitas air. Untuk sampel dengan sumber tertentu, nilai COD dapat dihubungkan secara empiris dengan nilai *Biological Oxygen Demand* (BOD) dan *Total Organic Carbon* (TOC).

2.8.1 Penentuan COD dengan Metode Dikromat

Ada dua metode standar analisis COD yang sering digunakan, tergantung dari oksidator yang digunakan yaitu dikromat dan permanganat. 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. Campuran asam kromat dan asam sulfat yang mendidih, akan mengoksidasi zat organik sampel. Sampel direfluks di dalam larutan asam kuat dengan kelebihan kalium dikromat ($K_2Cr_2O_7$) yang diketahui jumlahnya. Selanjutnya sisa kalium dikromat yang tidak bereaksi, dititrasi dengan ferro amonium sulfat (FAS) untuk menentukan jumlah kalium dikromat yang dibutuhkan. Kemudian nilai ekuivalen oksigen ditentukan melalui jumlah zat yang dioksidasi, sebagai nilai COD zat yang dimaksud (APHA, 1992).

Oleh karena itu, oksigen yang dibutuhkan setara dengan jumlah zat yang dioksidasi sebagai nilai COD. Metode dikromat lebih akurat dan reproduibel karena menggunakan oksidator dengan kemampuan oksidasi yang kuat (APHA, 1992). Hal inilah yang menjadi dasar pemilihan metode dikromat sebagai alat analisis COD. Meskipun metode ini sudah secara luas dan umum digunakan dan diterima sebagai metode standar oleh APHA (*American Public Health Association*) dan EPA (*Environmental Protection Agency*) tetapi metode dikromat masih mempunyai beberapa kelemahan. Kelemahan itu adalah mempersyaratkan kondisi eksperimen yang sangat ekstrim (temperatur dan tekanan tinggi), waktu analisis yang cukup lama (2-4 jam), menggunakan pereaksi yang beracun seperti Hg (II) dan Cr(VI), menggunakan pereaksi mahal ($AgSO_4$) dan sistem sulit diotomatisasi (Zhang S., Lihong Li & Huijun Zhao, 2009).

2.8.2 Penentuan COD dengan Metode Fotoelektrokatalis

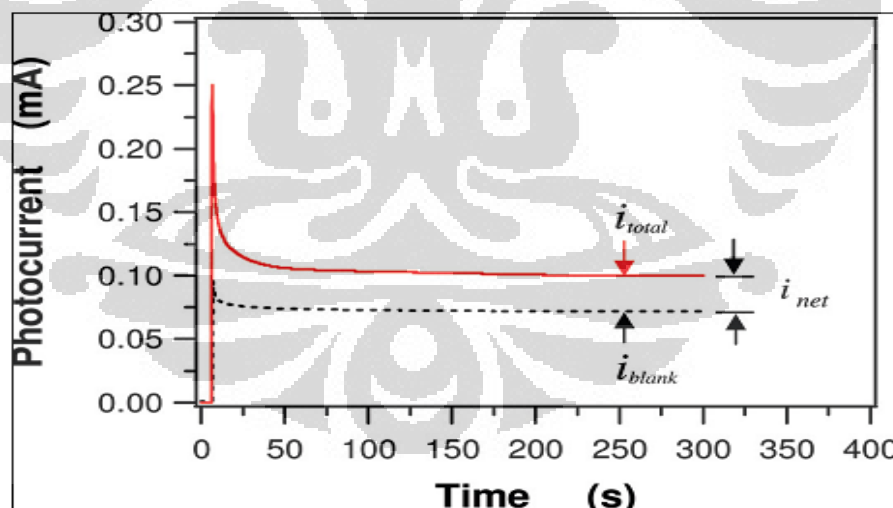
Pengukuran COD dengan menggunakan metode fotoelektrokatalis didasari pada reaksi fotokatalisis yang terjadi pada permukaan TiO_2 . Fotokatalis TiO_2 berfungsi sebagai pengganti zat oksidator kimia pada metode dikromat. Degradasi dilakukan pada reaktor dengan menggunakan sistem elektrokimia sehingga diharapkan 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_2 yang diamati dengan menggunakan voltametri maupun amperometri. Arus cahaya merupakan suatu implikasi dari banyaknya elektron yang mengalir setiap detiknya yang berhubungan langsung dengan konsentrasi zat yang didegradasi dalam larutan.

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

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



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

Gambar 2.9 Photocurrent pada Sistem Foelektrokatalis dengan Tipe Degradasi “Non Exhaustive”

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

Universitas Indonesia

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

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

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

Dimana :

C_b : konsentrasi molar analit di larutan bulk

C_s : konsentrasi molar analit di permukaan elektroda.

D : koefisien difusi senyawa organik

δ : difusi efektif ketebalan lapisan

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

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

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

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

Dimana :

A : luas geometri elektroda

F : tetapan Faraday (96500 C/mol e⁻)

n : jumlah elektron yang ditransfer untuk mineralisasi sempurna senyawa organik

Persamaan di atas merupakan hubungan kuantitatif dari konsentrasi analit dengan *steady state photocurrent* (i_{net}). Selanjutnya, konsentrasi analit dapat dikonversi menjadi nilai COD dengan persamaan $[COD] = 8000nC_b$

Menjadi :

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

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

$$i_{net} = \frac{D}{\delta} \cdot [COD]$$

Persamaan ini dapat disederhanakan lagi dengan memvalidasi bahwa senyawa organik tunggal ataupun campuran dalam sistem mempunyai nilai D/δ yang relatif tetap maka nilai COD akan sebanding dengan *net steady state fotocurrent* (i_{net})

$$i_{net} \sim k [COD]$$

k: konstanta proporsional

2.9 Metode Standar Adisi

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

Metode standar adisi digunakan untuk mengetahui respon atau konsentrasi dari sampel dengan membandingkannya terhadap satu set data standar yang telah

diketahui respon atau konsentrasinya. Metode standar adisi dilakukan dengan cara menambahkan larutan standar dengan konsentrasi atau volume berbeda, pada masing-masing larutan sampel yang berisi sejumlah volume yang sama dari suatu seri larutan contoh uji. Selanjutnya terhadap masing-masing contoh uji dari seri larutan uji tersebut dilakukan pengukuran arus cahaya. Dengan demikian respon arus cahaya yang timbul adalah akumulasi respon arus cahaya oleh zat kimia standar 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.

2.10 Senyawa Uji

2.10.1 *Linear Alkilbenzen Sulfonat (LAS)*

2.10.1.1 Sifat-sifat LAS

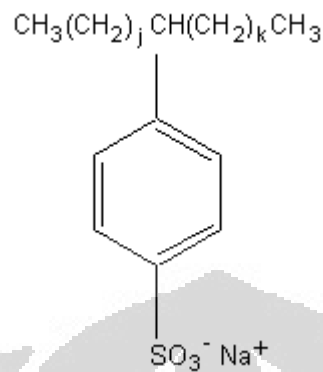
Linear Alkilbenzen Sulfonat (LAS) merupakan surfaktan anionik yang ditandai dengan adanya gugus hidrofobik dan hidrofilik. LAS adanya senyawa tidak mudah menguap yang dibuat melalui sulfonasi linear alkilbenzen. Produk komersial dari LAS merupakan gabungan homolog atau rantai alkil yang berbeda (C10-C13 atau C-14) dan isomer yang memiliki posisi gugus fenil yang berbeda (2 sampai 5-fenil).

LAS merupakan bahan aktif yang banyak digunakan pada berbagai deterjen komersial. 80% dari produksi LAS dipasarkan sebagai deterjen dan pembersih. Sumber utama LAS di lingkungan adalah limbah rumah tangga. Konsentrasi LAS pada air limbah (tanpa *treatment* tertentu) di lingkungan berkisar 1-10mg/L. Pada lapisan tanah, konsentrasi LAS berkisar 0.5 – 10 gr/Kg. Setelah 30 hari, hampir 98% LAS tersapu dari lapisan tanah, dan kemungkinan besar masuk ke dalam perairan. LD₅₀ dari LAS adalah 1080-1980 mg / kg bb. pada tikus. LOAEL dari LAS berkisar antara 115 sampai 750 mg/kg bb/hari, NOAEL berkisar antara 40-250 mg/kg bb/hari. Toksisitas dari LAS adalah toksik ringan dengan gejala akut.

Data kimiawi mengenai LAS adalah sebagai berikut :

Rumus molekul : $C_nH_{2n-1}O_3S Na$ (*n*: 10-14, *n rata-rata*:11,6) (untuk beberapa produk komersial)

Struktur :

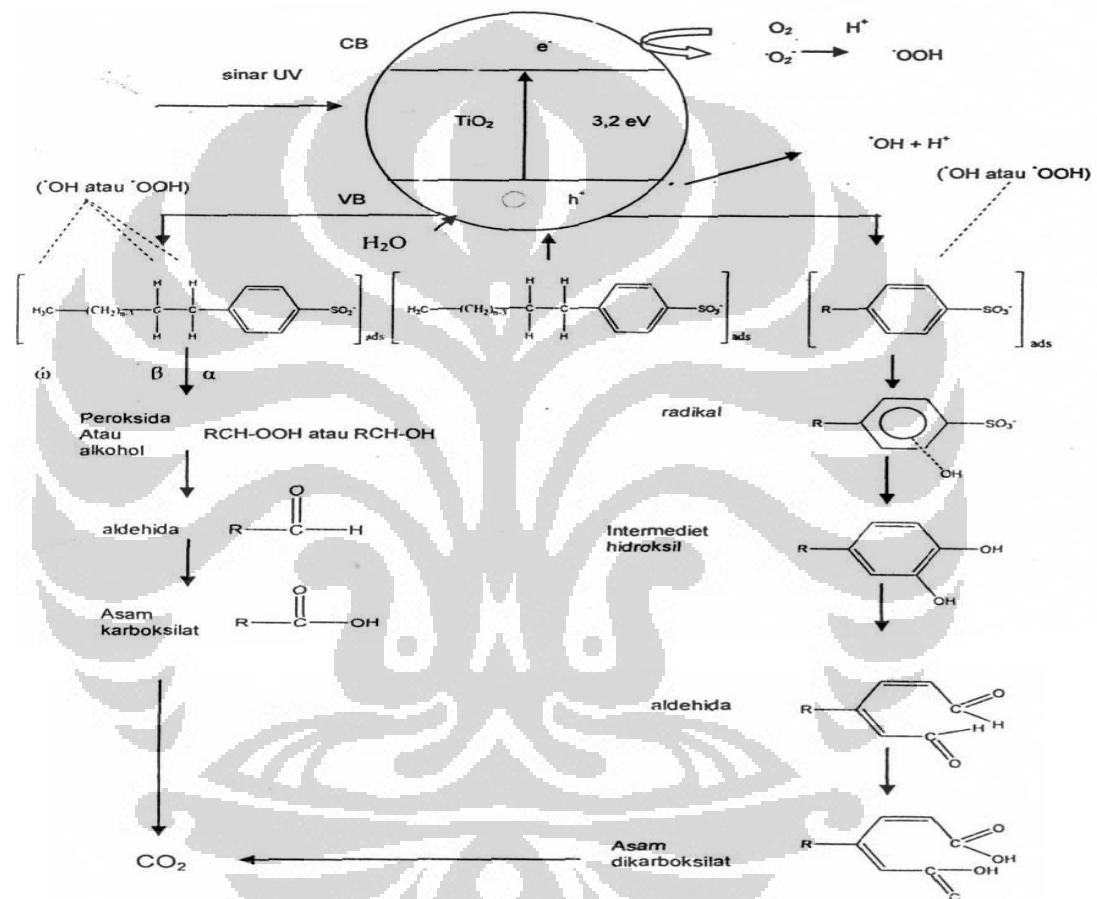


j, k : integers ($j + k = 7-11$)

- Nama lazim : *Sodium linear alkylbenzenesulfonate*
- Sinonim : *LAS, LAS sodium salt, linear alkylbenzene-sulfonic acid, sodium linear dodecyl-benzenesulfonic acid, sodium salt, sodium straight alkylbenzenesulfonate*
- CAS Registry number: 68411-30-3 (*LAS sodium salt, C10-13 alkyl*)
- Nama dagang : Ablusol DBC, Agrilan WP, Alkasurf CA, Arylan, Atlas G-3300B, Atlox, Biosoft, Berol, Calsoft, Demelan CB-30, Elecut S-507, Elfan, Emulphor ECB, Emulsogen Brands, Gardilene, Hexaryl, Idet, Killen, Lutopon SN, Manro, Marlopon, Marlon A, Nacconol 90 F, Nansa HS 80, Nansa Lutersit, Neopelex, Sandozin AM, Sipex, Sulframin, Sulframin, Surfax 495, Teepol, Tersapol, Tersaryl, Ufaryl 80P, Witconate (McCutcheon, 1993)
- Singkatan : LAS, LAS-Na
- Titik leleh : 198.5°C
- CMC : 3 mM
- Kelarutan (air) : 250 g/L
- pH (larutan 1%) : 10 ± 1

2.10.1.2 Mekanisme Degradasi LAS

Natrium dodesilbensulfonat memiliki kesamaan dengan LAS dalam keadaan murni, yakni LAS dengan jumlah atom karbon pada rantai alkil sebanyak 12, sedangkan LAS sendiri adalah campuran merupakan campuran senyawa dengan jumlah atom karbon sepuluh sampai 14 atom pada rantai alkilnya. Mekanisme degradasi LAS dapat diasumsikan serupa dengan mekanisme yang degradasi natrium dodesilbensulfonat. Mekanisme ini telah diusulkan oleh Hidaka *et al.* yang dapat dilihat pada gambar berikut



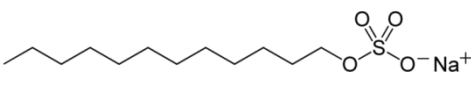
Gambar 2.10 Mekanisme degradasi LAS

2.10.2 Sodium Dodesil Sulfat (SDS)

Sodium Dodecyl Sulfate atau *Sodium Lauryl Sulfate* merupakan surfaktan anionik yang banyak digunakan dalam produk rumah tangga seperti pasta gigi, sampo, busa cukur dan beberapa aspirin yang tak larut. Dalam laboratorium, SDS digunakan dalam preparasi protein untuk *polyacrylamide gel electrophoresis* (SDS-PAGE). SDS dibuat melalui esterifikasi asam sulfat dengan *dodecanol* atau *lauryl* alkohol, dilanjutkan penetralan dengan natrium karbonat.

Berikut ini adalah data kimiawi dari SDS :

Rumus molekul : $C_{12}H_{25}SO_4^-Na^+$

Struktur : 

Nama lazim : *Sodium dodecyl sulfate*

Sinonim : *Sodium Lauryl Sulfate (SLS)*,

CAS : 151-21-3

Nama dagang : SDS, SLS

Singkatan : SLS

Titik leleh : 204-207°C

Kelarutan (air) : 150 g/L

pH (larutan 10g/L): 6-9

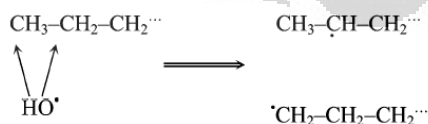
LD₅₀ (tikus) : 1200mg/kg

NOAEL : 100 mg/kg bb/hari

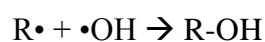
CMC : 8,3 mM

2.10.2.1 Mekanisme Degradasi SDS

Mekanisme degradasi SDS secara fotokatalisis pada dasarnya serupa dengan degradasi pada LAS, hanya saja pada SDS tidak dijumpai adanya gugus benzena. Faktor utama yang berpengaruh pada degradasi SDS adalah penyerangan radikal hidroksil pada rantai alkil SDS, baik atom karbon pada tengah rantai yang terikat dalam $-CH_2-$ maupun $-CH_3$ yang berada pada ujung rantai. Keduanya akan menyebabkan terbentuknya radikal alkil sebagai konsekuensi dari penangkapan hidrogen.

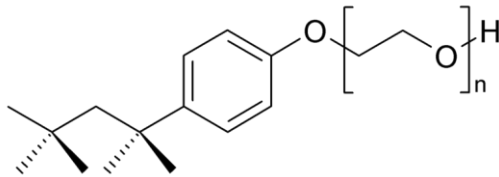


Radikal ini dapat bereaksi kembali dengan radikal hidroksil menghasilkan etanol, atau yang paling sering terjadi adalah reaksi dengan oksigen terlarut menghasilkan radikal peroksil.



Rumus molekul : $C_{14}H_{22}O(C_2H_4O)_n$ $n = 9 - 10$

Struktur :



Nama lazim : Triton X-100

Sinonim : *polyethylene glycol P-1,1,3,3-tetramethylbutylphenyl ether, octyl phenol ethoxylate, 4-octylphenol polyethoxylate, Mono 30*

CAS : 9002-93-1

CMC : 0.22 – 0.24 mM

Singkatan : Triton X-100

Titik leleh : 6°C

Titik didih : 200°C

Kelarutan (air) : larut

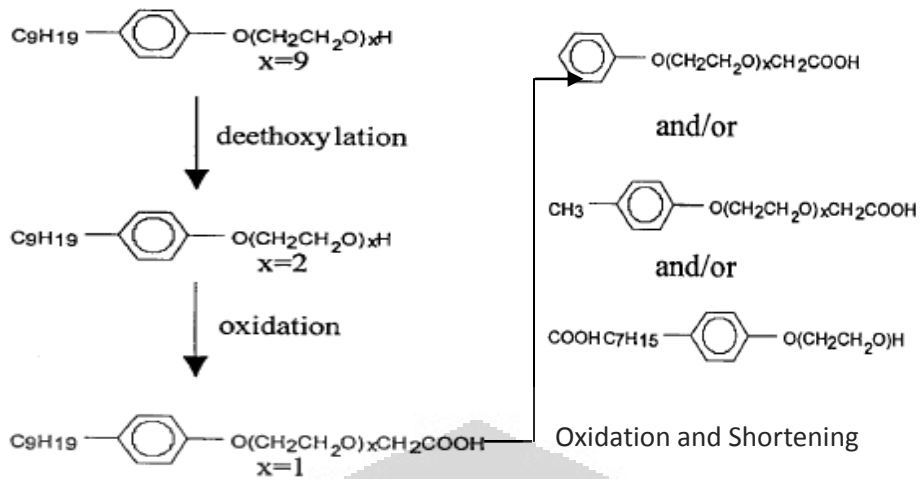
LD₅₀ (tikus) : 1800 mg/kg

Toksikologi : berbahaya jika tertelan, kemungkinan mengandung etilen dioksida dan dioksin yang merupakan zat karsinogen

2.10.3.2 Mekanisme Degradasi Triton X-100

Triton X-100 memiliki sinonim *octyl phenol ethoxylate*, dengan demikian, triton X-100 berbeda satu atom karbon dengan *nonyl phenol ethoxylate*.

Mekanisme di bawah ini adalah proses degradasi dari *nonyl phenol ethoxylate* yang diajukan oleh Castillo, M (2001).



Gambar 2.12 Mekanisme degradasi *nonylphenol polyethoxylate*

Castillo (2001) tidak memberi penjelasan mendetail pada tiap tahapan mekanisme, namun dapat diperkirakan radikal hidroksil berperan dalam proses deetoksilasi karena ikatan antara oksigen dan karbon pada rantai polietoksilat mudah untuk diserang radikal hidroksil. Adapun hasil akhir pada bagan di atas masih berupa asam karboksilat dengan gugus fenolat. Mekanisme degradasi selanjutnya mirip dengan proses degradasi pada LAS.

BAB 3 METODE PENELITIAN

3.1 Lokasi

Penelitian dilakukan di Departemen Kimia Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Depok, Jawa Barat bertempat di Laboratorium Penelitian.

3.2 Bahan

Bahan yang digunakan adalah:

- Titanium Tetra Isopropoksida (TTIP)
- Timah Klorida (SnCl_2)
- Asam klorida (HCl) pekat
- Asam fluorida (HF)
- Etanol
- Dietanol amin (DEA)
- Polietilen glikol (PEG)
- Natrium nitrat, NaNO_3 1 M
- Kalium kromat $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 1N
- Asam sulfat H_2SO_4 20 %
- Merkuri sulfat, HgSO_4
- Kalium Klorida, KCl 3.5 M
- Aquades
- Perak sulfat (AgSO_4)

3.3 Peralatan

Peralatan yang digunakan adalah labu ukur, gelas ukur, *beaker glass*, botol timbang, pipet ukur, pipet tetes, batang pengaduk, corong gelas, botol semprot, propipet (*bulb*), spatula, corong gelas, kabel listrik, kawat platina, plat tembaga. Peralatan analitis yang digunakan adalah sumber UV *blacklight*, probe COD, neraca analitik, reaktor COD, *furnace*, oven, *magnetic stirrer* dan *stirrer bar*, potensiostat (Edaq EA161) yang dihubungkan dengan komputer.

3.4 Prosedur Kerja

3.4.1 Sintesis TiO₂ nanosize dengan template *Poly Ethylene Glycol* secara sol gel

Sol TiO₂ disiapkan dengan mencampurkan 35 mL etanol absolut dengan 2,4 mL DEA ke dalam beaker glass 100 mL, kemudian campuran tersebut diaduk dengan bantuan *stirrer*. Selama proses pengadukan dimasukkan pula 7,5 mL TTIP ke dalam campuran tersebut, pengadukan dilakukan selama 2 jam. Selanjutnya ke dalam campuran tersebut ditambahkan campuran etanol : air (4,5 mL : 0,5 mL). Terhadap campuran tersebut kemudian ditambahkan 2 gram PEG kemudian diaduk lagi selama 2 jam.

3.4.2 Preparasi Inner Wall Conductive Glass Tube (IWCGT)

Preparasi dilakukan dengan melarutkan 16,920 gram SnCl₂ ke dalam 5 mL HCl pekat. Larutan tersebut kemudian ditambahkan 0,4 mL HF dan diencerkan dengan metanol hingga 20 mL. Selanjutnya diambil 0,1 mL larutan ini diteteskan ke dasar tabung dan tabung dipanaskan pada suhu 400 °C selama 1 jam. Setelah dingin, tabung tersebut dipotong setinggi 3 cm dari mulut tabung.

3.4.3 Immobilisasi TiO₂

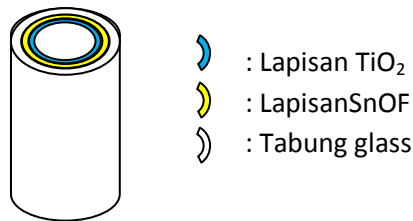
IWCGT dicelupkan ke dalam koloid TiO₂ selama 2 menit dan dikeringkan pada suhu kamar selama 1 jam. Selanjutnya, IWCGT dipanaskan dalam tanur pada suhu 450 °C selama 1 jam.

3.4.4 Pembuatan Probe COD

Probe COD dibuat dengan menggunakan potongan gelas tabung reaksi yang tersusun atas tiga buah elektroda, yaitu:

1. Elektroda kerja TiO₂

Elektroda kerja terbuat dari gelas penghantar yang telah dilapisi TiO₂ pada permukaannya. Ujung atas elektroda yang tidak dilapisi TiO₂ dilingkari dengan pelat tembaga.



Gambar 3.1 Skema tabung gelas yang dinding dalamnya berlapis SnO-F dan TiO₂

2. Elektroda counter Pt

Elektroda counter terbuat dari kawat platina berukuran 3x0,1 cm. Ujung atas kawat platina dimasukkan ke dalam tabung gelas dengan tidak menyentuh elektroda kerja.

3. Elektroda referens Ag/AgCl

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

3.4.5 Preparasi Lampu UV

Reaktor berupa silinder yg terdiri dari 4 lampu UV- LED masing-masing 3 watt yang dipasang mengelilingi COD probe.

3.4.6 Pembuatan Larutan Elektrolit NaNO₃ 0,1 M

Sebanyak 8,4990 gram NaNO₃ (BM = 84,99 g/mol) dilarutkan dengan air suling dalam labu ukur 1000 mL hingga tepat tanda tera dan dihomogenkan. Larutan elektrolit NaNO₃ 0.1 M ini yang akan digunakan untuk menyiapkan seluruh larutan uji.

3.4.7 Pembuatan Larutan Induk Surfaktan

a) LAS 5000 mg/L

Sebanyak 1,25 gram LAS dilarutkan dengan larutan elektrolit dalam labu ukur 250 mL hingga tepat tanda tera dan dihomogenkan.

b) SDS 1000 mg/L

Sebanyak 0,25 gram SDS dilarutkan larutan elektrolit dalam labu ukur 250 mL hingga tepat tanda tera dan dihomogenkan.

c) Triton X-100 1000 mg/L

Sebanyak 0,25 gram tritton X-100 dilarutkan dengan larutan elektrolit dalam labu ukur 250 mL hingga tepat tanda tera dan dihomogenkan.

3.4.7.1 Pembuatan Larutan Baku Surfaktan

a) LAS 100 mg/L

Larutan induk surfaktan LAS 5000 mg/L dipipet sebanyak 2 mL dan dimasukkan ke dalam labu ukur 100 mL, kemudian ditambahkan larutan elektrolit hingga tepat tanda tera dan dihomogenkan.

b) SDS 100 mg/L

Larutan induk surfaktan SDS 1000 mg/L dipipet sebanyak 10 mL dan dimasukkan ke dalam labu ukur 100 mL, kemudian ditambahkan larutan elektrolit hingga tepat tanda tera dan dihomogenkan.

c) Triton X-100 100 mg/L

Larutan induk surfaktan Triton X-100 1000 mg/L dipipet sebanyak 10 mL dan dimasukkan ke dalam labu ukur 100 mL, kemudian ditambahkan larutan elektrolit hingga tepat tanda tera dan dihomogenkan.

3.4.7.2 Pembuatan Larutan Kerja Surfaktan

a) LAS

- Larutan baku surfaktan LAS 100 mg/L dipipet sebanyak 0,5 mL; 1 mL; 1,5 mL; 2 mL; 2,5 mL; 3 mL; 3,5 mL; 4 mL; 4,5 mL; 5 mL; 6 mL; 7,5 mL; 9 mL; 10 mL dan masing-masing dimasukkan ke dalam labu ukur 25 mL;
- Ke dalam masing-masing labu tersebut ditambahkan larutan elektrolit sampai tepat pada tanda tera dan dihomogenkan sehingga diperoleh kadar surfaktan LAS 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 12, 5, 18, 20 mg/L.

b) SDS

- Larutan baku surfaktan SDS 100 mg/L dipipet sebanyak 0,5 mL; 1 mL; 1,5 mL; 2 mL; 2,5 mL; 3 mL; 3,5 mL; 4 mL; 4,5 mL; 5 mL; 6 mL; 7,5 mL; 9 mL; 10 mL dan masing-masing dimasukkan ke dalam labu ukur 25 mL;

- Ke dalam masing-masing labu tersebut ditambahkan larutan elektrolit sampai tepat pada tanda tera dan dihomogenkan sehingga diperoleh kadar surfaktan SDS 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 12, 5, 18, 20 mg/L.

c) Triton X-100

- Larutan baku surfaktan Triton -100 100 mg/L dipipet sebanyak 0,5 mL; 1 mL; 1,5 mL; 2 mL; 2,5 mL; 3 mL; 3,5 mL; 4 mL; 4,5 mL; 5 mL; 6 mL; 7,5 mL; 9 mL; 10 mL dan masing-masing dimasukkan ke dalam labu ukur 25 mL;
- Ke dalam masing-masing labu tersebut ditambahkan larutan elektrolit sampai tepat pada tanda tera dan dihomogenkan sehingga diperoleh kadar surfaktan Triton X-100 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 12, 5, 18, 20 mg/L.

3.4.7.3 Pembuatan Larutan Kerja Surfaktan Metode Standar Adisi

a) Sampel Tiruan dan Larutan Standar dengan Senyawa yang Sama

- LAS dan LAS

Larutan kerja surfaktan LAS 5 mg/L dipipet sebanyak masing-masing 10 mL ke dalam tiga buah labu ukur 25 mL kemudian ke dalam masing-masing labu tersebut ditambahkan 0 mL; 2,5 mL; dan 5 mL larutan kerja LAS 10 mg/L lalu ditambahkan larutan elektrolit sampai tanda tera dan dihomogenkan

- SDS dan SDS

Larutan kerja surfaktan SDS 5 mg/L dipipet sebanyak masing-masing 10 mL ke dalam tiga buah labu ukur 25 mL kemudian ke dalam masing-masing labu tersebut ditambahkan 0 mL; 2,5 mL; dan 5 mL larutan kerja SDS 10 mg/L lalu ditambahkan larutan elektrolit sampai tanda tera dan dihomogenkan

- Triton X-100 dan Triton X-100

Larutan kerja surfaktan Triton X-100 5 mg/L dipipet sebanyak masing-masing 10 mL ke dalam tiga buah labu ukur 25 mL kemudian ke dalam masing-masing labu tersebut ditambahkan 0 mL; 2,5 mL; dan 5 mL larutan kerja Triton X-100 10 mg/L lalu ditambahkan larutan elektrolit sampai tanda tera dan dihomogenkan

b) Sampel Tiruan dan Larutan Standar dengan Senyawa yang Berbeda

Universitas Indonesia

- SDS dan Triton X-100

Larutan kerja surfaktan SDS 5 mg/L dipipet sebanyak masing-masing 10 mL ke dalam empat buah labu ukur 25 mL kemudian ke dalam masing-masing labu tersebut ditambahkan 0 mL; 2,5 mL; 5 mL dan 7,5 mL larutan kerja Triton X-100 10 mg/L lalu ditambahkan larutan elektrolit sampai tanda tera dan dihomogenkan

- LAS dan SDS

Larutan kerja surfaktan LAS 5 mg/L dipipet sebanyak masing-masing 10 mL ke dalam empat buah labu ukur 25 mL kemudian ke dalam masing-masing labu tersebut ditambahkan 0 mL; 2,5 mL; 5 mL dan 7,5 mL larutan kerja SDS 10 mg/L lalu ditambahkan larutan elektrolit sampai tanda tera dan dihomogenkan

c) Sampel Tiruan dan Larutan Standar dengan Senyawa Campuran

- Senyawa Campuran dan SDS

Campuran LAS : SDS : Triton X-100 (1 : 1 : 1) 10 mg/L dipipet sebanyak masing-masing 10 mL ke dalam empat buah labu ukur 25 mL kemudian ke dalam masing-masing labu tersebut ditambahkan 0 mL; 2,5 mL; 5 mL dan 7,5 mL larutan kerja SDS 10 mg/L lalu ditambahkan larutan elektrolit sampai tanda tera dan dihomogenkan

- SDS dan Senyawa Campuran

Larutan kerja SDS 10 mg/L dipipet sebanyak masing-masing 10 mL ke dalam empat buah labu ukur 25 mL kemudian ke dalam masing-masing labu tersebut ditambahkan 0 mL; 2,5 mL; 5 mL dan 7,5 mL senyawa campuran LAS : SDS : Triton X-100 (1 : 1 : 1) 10 mg/L lalu ditambahkan larutan elektrolit sampai tanda tera dan dihomogenkan

3.4.8 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 TiO₂. Elektroda *counter* adalah platina dan elektroda referen adalah Ag/AgCl dalam KCl 3,5 M. Elektrolit yang digunakan berupa larutan NaNO₃ 0,1 M. Pengukuran dilakukan dalam keadaan lampu padam

kemudian setelah 10 detik lampu dinyalakan. Respon linier diuji dengan seluruh jenis senyawa.

3.4.9 Penentuan *Chemical Oxygen Demand* (COD) metode standar

Penentuan COD dilakukan dengan menggunakan sistem refluks tertutup secara kolorimetri. Dilakukan pencucian Erlenmeyer dengan H_2SO_4 20 % sebelum digunakan, setelah itu Erlenmeyer yang telah dicuci, setelah itu erlenmeyer yang telah dicuci ditambahkan 2,5 mL sampel, 1,5 mL larutan digest dan 3,5 mL larutan perak sulfat kemudian ditutup dan dikocok dengan hati-hati. Sampel yang telah siap tersebut kemudian dimasukkan ke dalam reaktor COD dan dipanaskan selama 2 jam pada suhu 148°C untuk di destruksi. Sampel yang telah didestruksi kemudian didinginkan di udara terbuka sampai temperatur 35°C . Setelah dingin, larutan tersebut dimasukkan ke dalam Erlenmeyer kemudian ditambahkan 1-2 tetes indikator ferroin. Larutan tersebut didinginkan dalam lemari es selama 5-10 menit dan kemudian diukur absorbansinya dengan spektrofotometer pada panjang gelombang 600 nm. Perlakuan yang sama juga dilakukan pada blanko. Nilai COD dihitung dari :

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

BAB 4 HASIL DAN PEMBAHASAN

4.1 Preparasi Lapis Tipis TiO₂

Telah diketahui bahwa TiO₂ merupakan semikonduktor yang inert, stabil dan murah dan dapat dimanfaatkan sebagai fotokatalis. TiO₂ dalam bentuk amorf tidak bersifat sebagai semikonduktor dan karenanya tidak memiliki kemampuan fotokatalitik. Saat ingin digunakan sebagai elektroda lapis tipis dalam sistem fotoelektrokimia, dibutuhkan suatu teknik pembuatan yang menjamin terbentuknya kristal-kristal TiO₂ yang bersifat semikonduktor.

Dalam penelitian ini digunakan metode *dip coating*, yaitu pelapisan TiO₂ pada substrat dengan pencelupan langsung substrat ke dalam sol gel TiO₂, dan dilanjutkan dengan perlakuan panas untuk membuat lapis tipis TiO₂ pada dinding permukaan bagian dalam tabung gelas *Inner Wall Conductive Glass Tube* (IWC GT), yaitu tabung gelas yang telah dilapisi SnO-F sebagai materi penghantar listrik.

Sintesis sol-gel TiO₂ dimulai dengan mencampurkan titanium tetraisopropoksida (TTIP) dengan etanol dan dietanol amin (DEA) disertai pengadukan selama 2 jam. TTIP digunakan sebagai prekursor titania, etanol berfungsi sebagai pelarut, sementara dietanolamin sebagai *complexing agent* berfungsi untuk mengontrol laju hidrolisis dan kondensasi dari TTIP, karena pembentukan kompleks ion Ti yang terlalu cepat, akan mengakibatkan porositas dan pembentukan pori yang rendah (Bu, *et al.*, 2005).

Selanjutnya ke dalam campuran TTIP dan DEA ditambahkan campuran etanol:air (4,5 : 0,5) dan polietilen glikol (PEG) dan dilakukan pengadukan kembali selama 2 jam. PEG berfungsi sebagai *template* untuk TiO₂ agar dapat menempel dengan baik pada permukaan IWC GT berpori. Polietilen glikol juga ikut mempengaruhi pembentukan struktur pori TiO₂. Tabung gelas hasil *dip coating* dikeringkan pada suhu ruang selama 1 jam untuk menghilangkan senyawa-senyawa yang mudah menguap. Selanjutnya dilakukan pengeringan pada oven dengan suhu 100 °C untuk menghilangkan pelarut agar proses pelapisan dapat berlangsung dengan baik. Pelapisan dilakukan sebanyak lima kali sesuai

dengan metode yang telah dilaporkan oleh Supriono (2007), dilanjutkan dengan proses kalsinasi pada suhu 450°C selama satu jam untuk : (1) Menghasilkan kristal TiO_2 dalam struktur anatase, (2) Agar kontak elektrik antara SnO-F dengan TiO_2 dapat berlangsung lebih baik, (3) Gaya adhesi antara substrat dengan TiO_2 juga akan bertambah sehingga stabilitas matriks lapisan tipis TiO_2 semakin baik, (4) Menghilangkan pelarut air yang terjebak, dan (5) Mendekomposisi *template* PEG dan meninggalkan ruang berpori pada matrik TiO_2 . Pemilihan temperatur 450°C ini mengacu pada penelitian terdahulu yang dilakukan Jiang, dkk (2004), dan Supriyono (2007). Pada temperatur ini, akan didapat TiO_2 dalam bentuk anatase dan ukuran partikel dalam orde nanometer. Setelah terbentuk lapisan tipis TiO_2 pada tabung IWCGT, yang ditandai dengan terbentuknya lapisan tipis berwarna putih di bagian dalam tabung, maka TiO_2 tersebut dapat dimanfaatkan sebagai elektroda kerja dalam rangkaian penelitian ini.

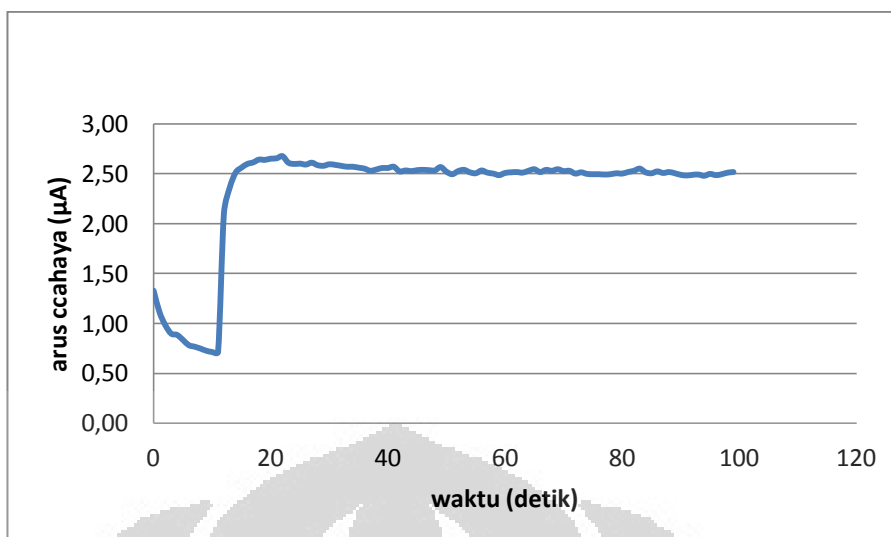
4.2 Pendekatan Konseptual

Semikonduktor TiO_2 memiliki pita valensi, orbital yang terisi oleh elektron-elektron valensi, dan pita konduksi yang biasanya tidak terisi elektron dan merupakan keadaan tereksitasi tingkat pertama. Kedua pita tersebut dipisahkan oleh energi celah (*band gap*), besar band gap tiap semikonduktor berbeda-beda. Saat diberikan iluminasi dengan foton yang memiliki energi lebih besar dari *band gap*, elektron pada pita valensi akan tereksitasi menuju pita konduksi, akibatnya terjadi kekosongan elektron pada pita valensi atau yang lazim disebut *hole* (Gunlazuardi, 2003). Pasangan elektron-*hole* inilah yang merupakan bagian terpenting dari rangkaian reaksi fotokatalis. Sebagian dari pasangan elektron-*hole* tersebut dapat mengalami rekombinasi yang disertai dengan pelepasan panas, sesuatu yang tidak diinginkan dalam proses fotokatalisis.

Pada percobaan ini, semikonduktor TiO_2 diberikan bias potensial positif. Bias potensial ini menyebabkan turunnya energi Fermi (*Fermi level*). *Fermi level* adalah level energi tertinggi pada suatu padatan yang dapat ditempati elektron. Dengan turunnya energi Fermi, elektron yang terbentuk pada daerah permukaan TiO_2 yang kontak dengan larutan, akan semakin mudah untuk mengalir ke material bulk TiO_2 (Jiang, 2004). Elektron akan melewati IWCGT kemudian melalui sistem potensiostat dan menuju elektroda bantu (*counter electrode*).

Seiring dengan pembentukan elektron, pada daerah permukaan TiO_2 akan terbentuk pula *hole* yang mampu membentuk radikal hidroksil bila dapat terbawa menuju permukaan dan bereaksi dengan air. Radikal OH inilah yang akan mengoksidasi senyawa organik dalam larutan. Dengan demikian, dapat disimpulkan pemberian bias potensial pada semikonduktor TiO_2 dapat meningkatkan pemisahan elektron-*hole* sehingga efisiensi pembentukan radikal OH makin besar. Fenomena ini disebut efek pengayaan medan listrik (*electric field enhancement*) (Huang, 1999).

Adapun respon utama dari sistem tersebut di atas yang akan dikelola sebagai dasar untuk mengembangkan sensor COD (*Chemical Oxygen Demand*) dalam penelitian ini adalah arus cahaya, khususnya arus-cahaya *steady state*. Arus-cahaya adalah arus yang muncul setelah iluminasi TiO_2 pada suatu sistem fotoelektrokatalisis. Mekanisme munculnya arus tersebut diawali dari proses adsorpsi senyawa-senyawa organik pada permukaan aktif TiO_2 menghasilkan jumlah konsentrasi (C) yang meningkat dibandingkan konsentrasi senyawa organik pada larutan bulknya (C'). Saat belum dilakukan iradiasi UV pada TiO_2 , arus yang muncul pada potensiostat sangat kecil (orde 10^{-7}) karena belum terjadinya proses fotoelektrokatalisis dan sebagai akibat dari besarnya hambatan TiO_2 . Saat TiO_2 diiluminasi, maka terbentuk pasangan elektron-*hole*. Selanjutnya, senyawa organik akan didegradasi baik melalui oksidasi langsung oleh *hole* ataupun dengan penyerangan oleh radikal $\cdot\text{OH}$ yang terbentuk saat *hole* mencapai permukaan TiO_2 . Respon yang muncul pada potensiostat adalah lonjakan arus secara drastis yang dikenal dengan nama arus cahaya mula fotoelektrokatalitik (*initial photocurrent / I_{ph}*). Seiring dengan proses oksidasi yang terjadi, semakin lama maka konsentrasi C senyawa organik semakin berkurang dan akhirnya habis, sehingga akan terjadi difusi pada batas imajiner antara C dan C' . *Photocurrent* (arus cahaya) akan mendatar saat laju oksidasi telah sama dengan laju difusi tersebut.



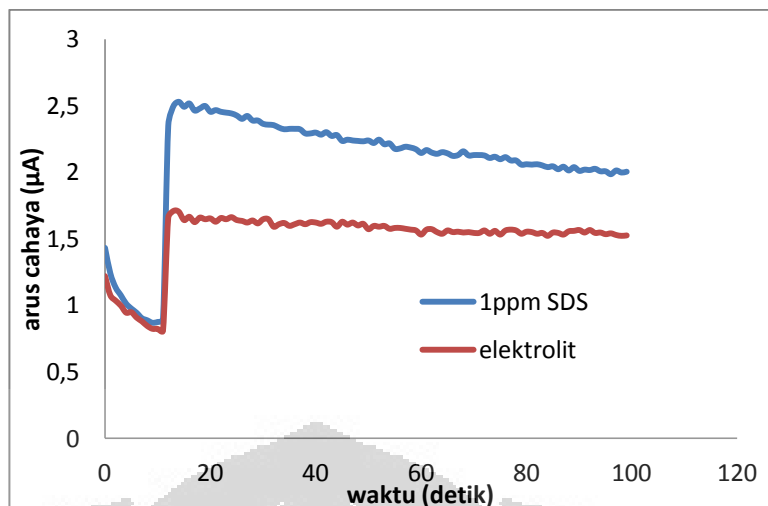
Gambar 4.1 Respon Fotoelektrokatalitik dari surfaktan SDS pada konsentrasi tertentu

Gambar 4.1 menunjukkan evolusi arus cahaya selama rentang waktu pengukuran. Saat awal pengukuran, lampu UV masih dalam keadaan mati sehingga respon arus cahaya yang terukur adalah arus *background* dari keadaan awal larutan. Ketika lampu mulai dinyalakan, terjadi lonjakan arus yang besar yang menandakan terjadinya reaksi pada permukaan elektroda dan elektron yang mulai mengalir. Selanjutnya, arus yang dihasilkan akan semakin berkurang seiring dengan bertambahnya waktu pengukuran hingga dihasilkan arus yang mendatar (*steady state*). Arus *steady state* tersebut menunjukkan telah terjadinya kesetimbangan antara fraksi analit pada permukaan anoda dan difusi analit dari badan larutan.

4.3 Penentuan Arus Bersih (i_{net})

Pada penelitian ini, seluruh percobaan penentuan nilai arus cahaya (*photocurrent*) dilakukan menggunakan larutan 0,1 M NaNO_3 sebagai media elektrolit yang tanpa adanya analit memberikan arus dasar atau sebagai arus blanko (i_{blank}). Oleh karena itu, setiap perhitungan nilai arus cahaya yang dilakukan pada keadaan *steady state* (i_{st}) dari hasil pengukuran dikurangi terlebih dahulu dengan i_{blank} untuk mendapatkan nilai arus cahaya bersih (i_{net}).

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



Gambar 4.2 Hasil arus cahaya dari larutan blanko (0,1 M NaNO₃) dan larutan yang mengandung elektrolit beserta SDS

4.4 Respon Fotoelektrokimia pada Berbagai Surfaktan

Sensor COD yang digunakan dalam penelitian ini adalah sensor COD hasil pengembangan penelitian terdahulu yang dilakukan oleh kelompok penelitian fotokatalisis Departemen Kimia FMIPA-UI. Pada penelitian terdahulu, rancangan sensor COD ini telah diuji untuk mengukur surfaktan namun belum menggunakan metode standar adisi. Surfaktan merupakan salah satu senyawa organik, yang dapat larut dalam air, banyak digunakan sebagai detergen pada berbagai kebutuhan rumah tangga dan industri. Zat ini dapat didegradasi secara fotokatalisis (Yolanda, 2006) dan karenanya dapat diamati respon arus cahayanya menggunakan sensor COD yang dikembangkan.

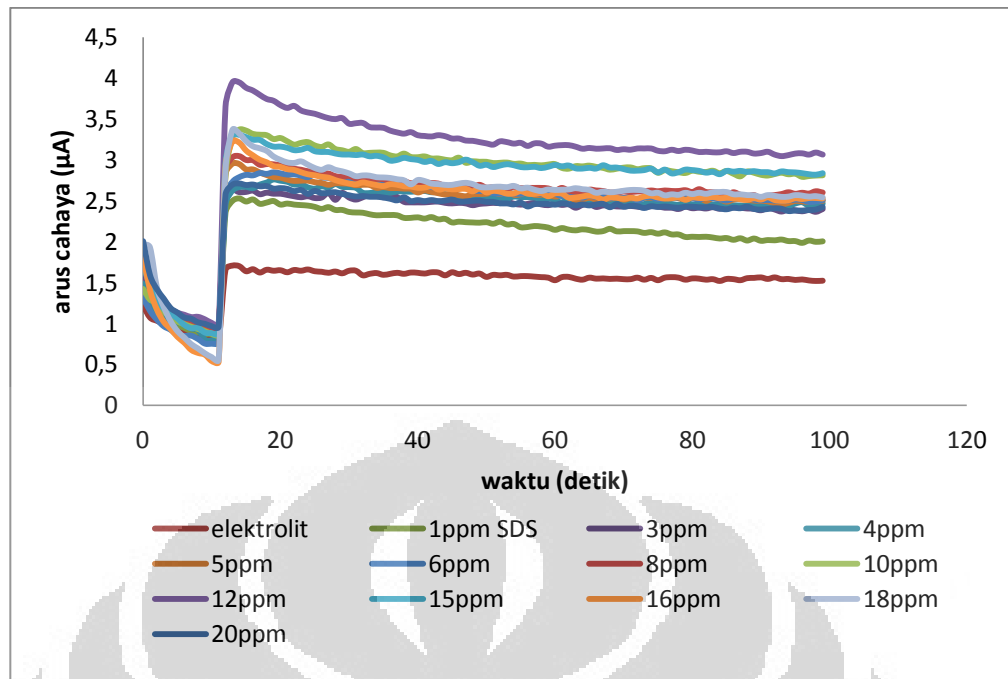
Pengukuran nilai arus cahaya yang dilakukan menggunakan alat potensiostat dengan teknik *Multi Pulse Amperometry* (MPA). Pengukuran tersebut dilakukan pada bias potensial 200 mV yang merupakan kondisi optimum yang telah ditetapkan dari penelitian sebelumnya (Indra, 2010). Sedangkan lebar (*width*) pengukuran sebesar 1 detik sehingga potensiostat akan membaca nilai cahaya yang dihasilkan setiap 1 detik selama 100 detik waktu pengukuran. Pemilihan waktu pengukuran selama 100 detik dilakukan agar data tetap stabil dan meminimalisasikan kemungkinan panasnya elektroda akibat terpapar sinar UV yang dapat merubah hambatan pada elektroda dan mengakibatkan penurunan arus (Muris, 2009). Tabung gelas yang digunakan sebagai *probe* COD merupakan

tabung berdiameter ± 1 cm yang permukaan bagian dalamnya telah dilapisi SnO-F dan TiO₂.

4.4.1 Respon Arus Cahaya terhadap Larutan LAS

Linear Alkilbenzen Sulfonat (LAS) merupakan salah surfaktan yang paling umum digunakan dalam industri. LAS merupakan surfaktan anionik dengan *counterion* Na⁺. Pada pengukuran respon *photocurrent* LAS, variasi konsentrasi dilakukan pada konsentrasi 1, 3, 4, 5, 6, 8, 10, 12, 16, 18 dan 20 ppm dimulai dari konsentrasi terkecil. Pemilihan konsentrasi ini didasarkan pada penelitian terdahulu di mana batas linearitas pengukuran COD dengan rancangan sensor COD ini adalah 0-150 mg/L O₂ dengan kondisi percobaan laboratorium dengan zat uji standar COD kalium hidrogen ftalat (KHP). Bila dikonversi menjadi konsentrasi LAS, konsentrasi tertinggi yang masuk ke dalam batas linearitas sensor COD adalah 186 μ M. Hal lain yang menjadi pertimbangan pemilihan konsentrasi adalah nilai konsentrasi misel kritis (*critical micell concentration / CMC*) dari LAS yang sebesar 3000 μ M (UNEP publication, 2005). Bila misel telah terbentuk, dikhawatirkan akan semakin sulit untuk mendegradasi surfaktan tersebut. Pada misel yang telah terbentuk, gugus hidrofob dari surfaktan yang merupakan gugus senyawa organik, cenderung berada di bagian dalam "bola" misel. Hal ini tentunya akan mempersulit masuknya radikal hidroksil yang terlarut dalam air ke dalam misel untuk mendegradasi rantai organik surfaktan.

Berdasarkan teori yang telah diterangkan terdahulu, semakin besar konsentrasi, maka nilai arus cahaya yang dihasilkan akan semakin besar. Adapun respon arus yang didapat pada pengukuran, disajikan pada grafik di bawah ini mulai dari konsentrasi 1 ppm sampai 20 ppm.



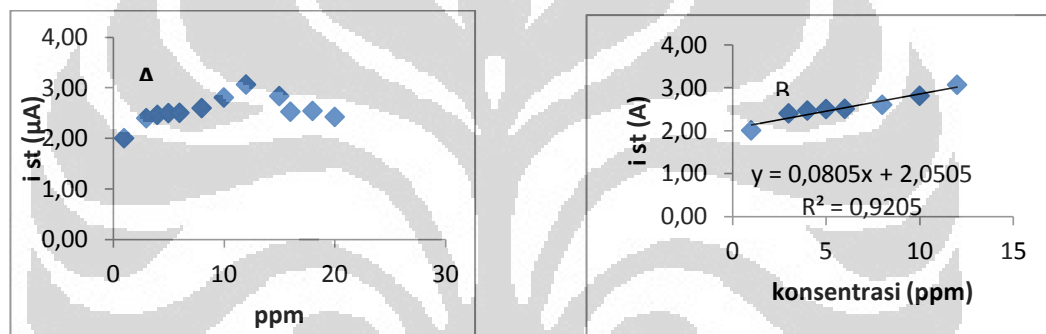
Gambar 4.3 Respon Arus Cahaya secara *Multi Pulse Amperometry* terhadap larutan LAS

Gambar diatas merupakan nilai arus cahaya total pada keadaan *steady state* (i_{st}). Karena itu, untuk menentukan arus oksidasi senyawa organik, yaitu nilai arus cahaya dari LAS (i_{net}) maka nilai arus cahaya total pada keadaan *steady state* dapat dikurangi dengan nilai arus cahaya larutan elektrolit NaNO_3 *steady state* (i_{blank}) yaitu arus yang muncul saat NaNO_3 0,1 sebagai blanko diiluminasi. Dari grafik arus versus konsentrasi di atas, dapat dilihat bahwa penambahan surfaktan pada larutan akan menyebabkan naiknya *anodic photocurrent*, I_{ph} , arus anodik ini merupakan penjumlahan arus oksidasi air dan arus yang disebabkan oleh adanya oksidasi senyawa organik. Adanya elektrolit NaNO_3 0,1 M menambah daya hantar larutan yang berbanding lurus dengan *photocurrent*.

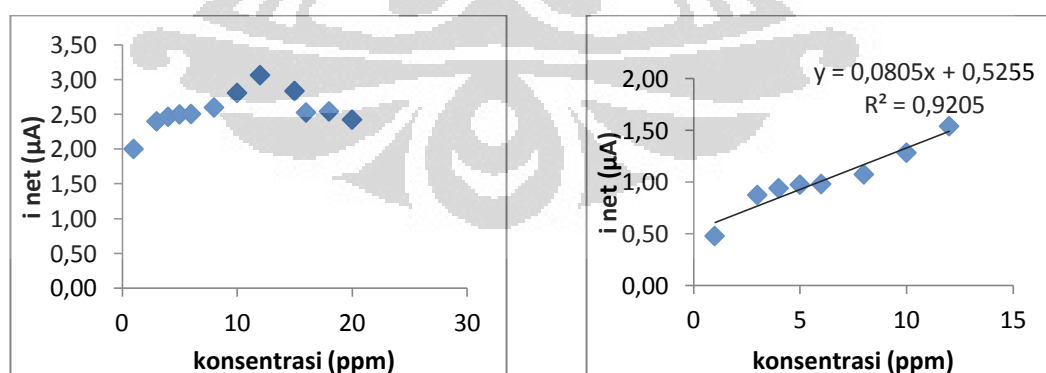
Data dari grafik di atas, bila ditabulasikan akan nampak kecenderungan kenaikan arus steady state seiring dengan kenaikan konsentrasi.

Tabel 4.1 Respon arus *steady state* cahaya LAS

Konsentrasi (ppm)	i_{st} (μA)	i_{blank} (μA)	i_{net} (μA)
1	2,00	1,52	0,48
3	2,40	1,52	0,88
4	2,47	1,52	0,94
5	2,50	1,52	0,98
6	2,51	1,52	0,98
8	2,60	1,52	1,08
10	2,81	1,52	1,28
12	3,07	1,52	1,54
15	2,84	1,52	1,31
16	2,53	1,52	1,00
18	2,54	1,52	1,02
20	2,42	1,52	0,90



Gambar 4.4 (A) Kecenderungan kenaikan arus cahaya *steady state* (i_{st}) seiring dengan kenaikan konsentrasi LAS **(B)** Linieritas arus cahaya *steady state* (i_{st}) terhadap konsentrasi LAS pada rentang konsentrasi 1-12 ppm



Gambar 4.5 (A) Kecenderungan kenaikan arus cahaya bersih (i_{net}) seiring dengan kenaikan konsentrasi LAS **(B)** Linieritas arus cahaya bersih (i_{net}) terhadap konsentrasi LAS pada rentang konsentrasi 1-12 ppm

Dari Gambar 4.5 dapat terlihat bahwa kenaikan arus bersih akibat bertambahnya konsentrasi cenderung linear dengan nilai $R^2 = 0,9205$. Keadaan ini sesuai dengan persamaan Faraday dimana arus yang dihasilkan sebanding dengan konsentrasi senyawa.

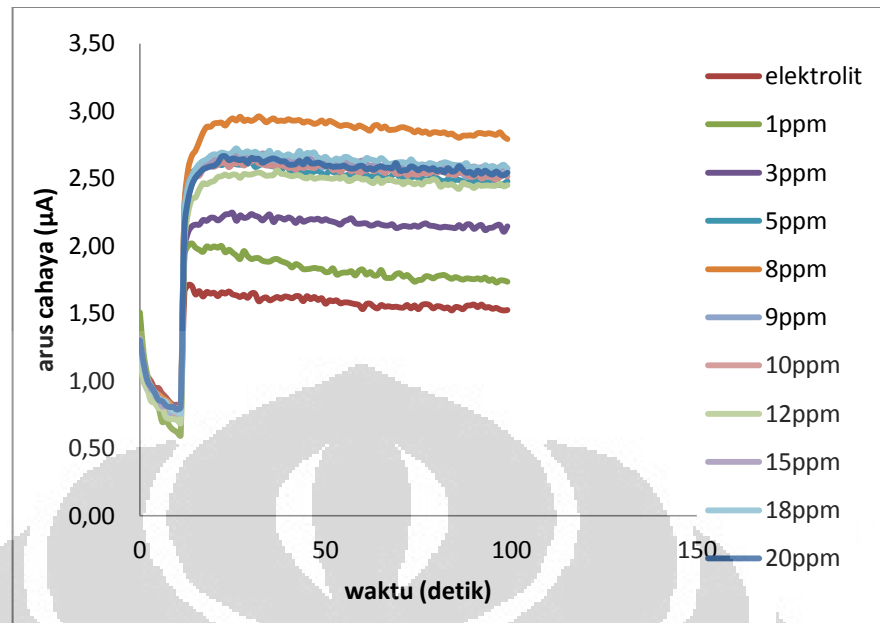
$$i_{\text{net}} = \frac{nFAD}{\delta} Cb$$

Pada penelitian yang dilakukan oleh Basit (2008), linieritas yang diperoleh juga tidak terlalu besar, yaitu $R^2 = 0,8802$ dalam *range* 10 – 50 μM yang jika dikonversikan ke ppm, konsentrasi maksimum, yaitu konsentrasi dimana arus *steady state* maksimum, berada pada sekitar konsentrasi 12 ppm. Setelah konsentrasi tersebut akan terjadi kejenuhan dan kemudian arus akan turun setelah melewati konsentrasi jenuh tersebut. Fenomena ini disebabkan oleh sifat dari LAS yang merupakan adsorbat kuat. Adsorbat kuat adalah adsorbat yang mempunyai interaksi yang kuat dengan permukaan TiO_2 dan dapat membentuk kompleks permukaan (Jiang *et al*, 2006). Degradasi fotokatalitik untuk tipe adsorbat ini berlangsung melalui transfer elektron *inner sphere* dan biasanya berlangsung dalam beberapa tahap. Intermediet yang dihasilkan dari proses degradasi ini menjadi adsorbat aktif yang dapat bertindak sebagai pusat rekombinasi muatan (Jiang, 2004). Rekombinasi dari *photohole* dan *photoelectron* dapat menurunkan efisiensi fotokatalitik TiO_2 .

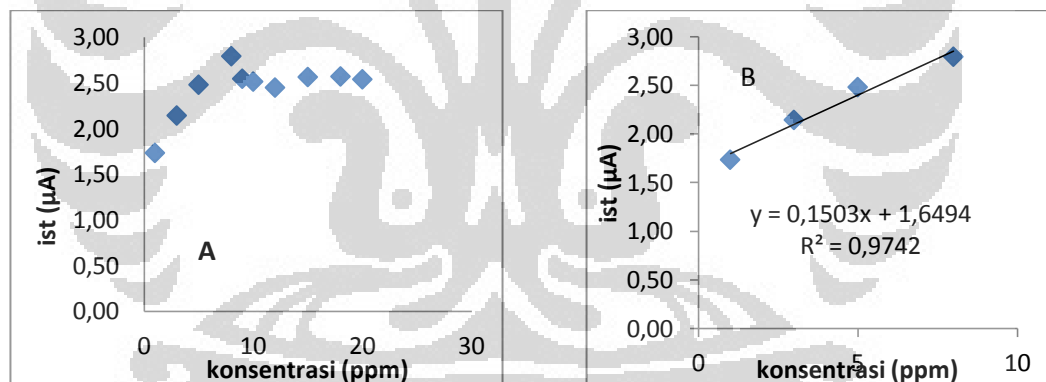
Pada konsentrasi tinggi kemungkinan penangkapan *photohole* oleh senyawa LAS menjadi lebih sulit akibat akumulasi dari LAS atau intermedietnya yang teradsorb kuat pada permukaan sehingga menutup sisi aktif dari katalis (Basit, 2008). Diketahui bahwa LAS memiliki struktur rantai karbon yang panjang dan juga gugus benzena. Keduanya memiliki probabilitas yang tinggi untuk menutup sisi aktif dari katalis.

4.4.2 Respon Arus Cahaya terhadap Larutan SDS

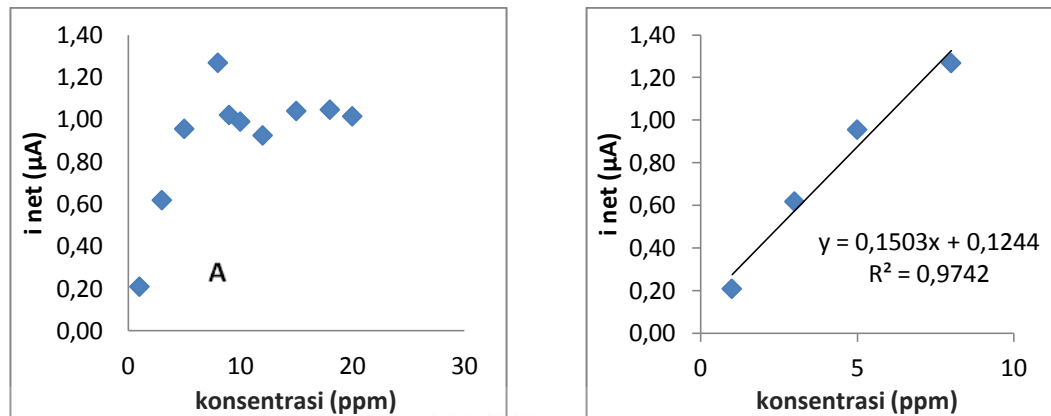
SDS adalah surfaktan anionik dengan gugus sulfat pada ujungnya yang bermuatan. LAS dan SDS memiliki panjang rantai yang sama, hanya dibedakan oleh adanya gugus benzena pada LAS, sedangkan SDS hanya terdiri dari rantai karbon jenuh. Adapun respon fotoelektrokimia berupa *photocurrent* yang dipengaruhi oleh konsentrasi SDS disajikan pada grafik berikut :



Gambar 4.6 Respon Arus Cahaya secara *Multi Pulse Amperometry* terhadap larutan SDS



Gambar 4.7 (A) Kecenderungan kenaikan arus cahaya *steady state* (i_{st}) seiring dengan kenaikan konsentrasi SDS (B) Linieritas arus cahaya *steady state* (i_{st}) terhadap konsentrasi SDS pada rentang konsentrasi 1-8 ppm



Gambar 4.8 (A) Kecenderungan kenaikan arus cahaya bersih (i_{net}) seiring dengan kenaikan konsentrasi SDS (B) Linieritas arus cahaya bersih (i_{net}) terhadap konsentrasi SDS pada rentang konsentrasi 1-8 ppm

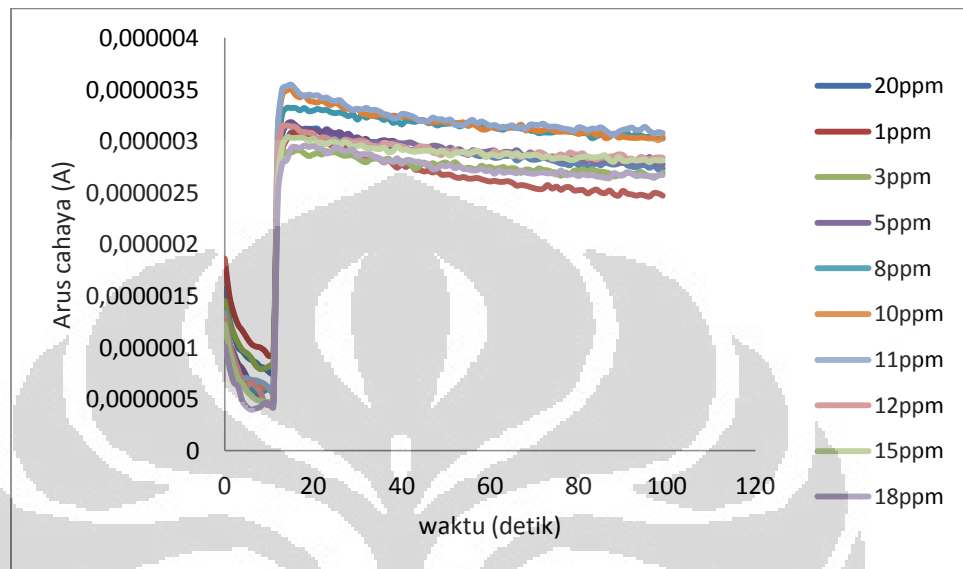
Karakteristik respon arus pada SDS tidak berbeda jauh bila dibandingkan dengan respon pada LAS, karena pada dasarnya keduanya adalah surfaktan jenis anionik. Kenaikan arus pada SLS mencapai titik jenuh pada konsentrasi 8 ppm, sedangkan LAS pada 12 ppm, kemungkinan disebabkan oleh panjang rantai keduanya yang hampir sama. Namun karakter hubungan antara konsentrasi dengan respon arus kedua senyawa tersebut relatif berbeda. Pada SDS dijumpai respon arus yang lebih sensitif, ditandai dengan nilai slope yang lebih besar dibandingkan LAS. Kemungkinan penyebab dari perbedaan sensitifitas antara keduanya dalam hal di atas adalah terkait dengan adanya rantai samping benzena pada LAS, sementara pada SDS tidak ada rantai rantai samping tersebut. Adanya struktur aromatik yang khas, menyebabkan kesulitan untuk melakukan degradasi secara spontan (Jiang, 2004). Struktur tersebut juga menghambat daya hantar larutan akibat kemampuan resonansinya terhadap radikal, *hole* atau elektron yang tertangkap oleh intermediet benzena ini.

Dari Gambar dan 4.8 terlihat bahwa kenaikan arus cahaya bersih (i_{net}) akibat bertambahnya konsentrasi SDS memiliki linieritas yang cukup baik dengan nilai $R^2 = 0,9742$ pada rentang konsentrasi 1-8 ppm. Linieritas yang diperoleh dari percobaan ini hampir sama dengan linieritas yang diperoleh dari percobaan yang dilakukan oleh Basit (2008), yaitu sebesar $R^2 = 0,9346$ pada range 10-40 μM dengan nilai slope yang juga lebih tinggi dibandingkan dengan slope dari LAS.

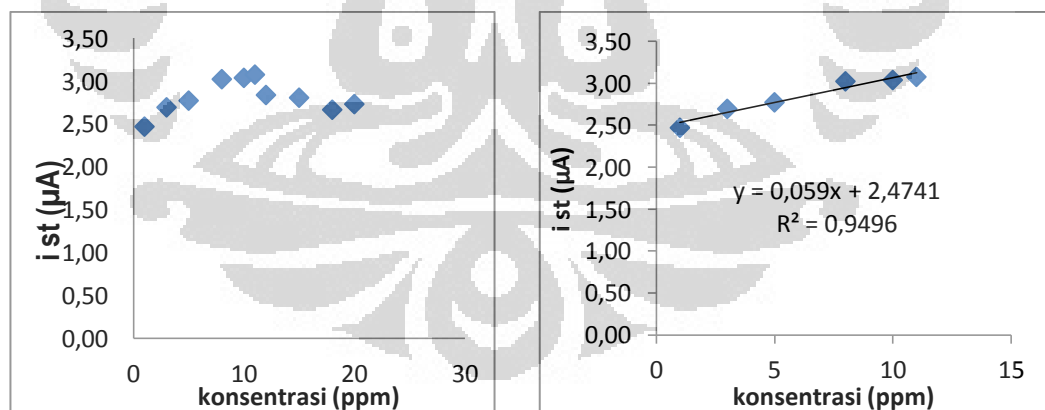
4.4.3 Respon arus Cahaya terhadap Triton X-100

Triton X-100 merupakan salah satu surfaktan nonionik, gugus polarnya terbentuk karena adanya terminal alkohol pada rantai polietoksidanya.

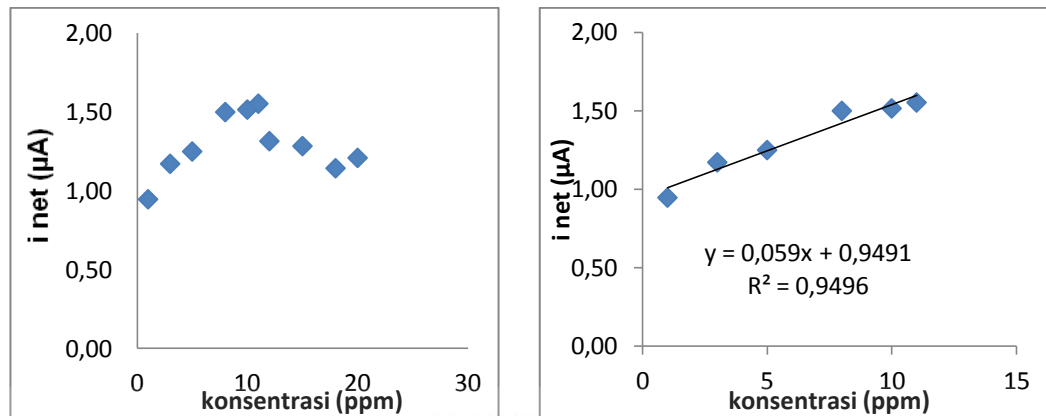
Adapun bentuk respon *photocurrent* yang muncul pada potensiostat pada berbagai konsentrasi Triton X-100 dapat dilihat pada grafik di bawah ini :



Gambar 4.9 Respon Arus Cahaya secara *Multi Pulse Amperometry* terhadap larutan Triton X-100



Gambar 4.10 (A) Kecenderungan kenaikan arus cahaya *steady state* (i_{st}) seiring dengan kenaikan konsentrasi Triton X-100 (B) Linieritas arus cahaya *steady state* (i_{st}) terhadap konsentrasi Triton X-100 pada rentang konsentrasi 1-12 ppm



Gambar 4.11 (A) Kecenderungan kenaikan arus cahaya bersih (i_{net}) seiring dengan kenaikan konsentrasi Triton X-100 (B) Linieritas arus cahaya bersih (i_{net}) terhadap konsentrasi Triton X-100 pada rentang konsentrasi 1-12 ppm

Grafik respon arus cahaya dari proses fotoelektrokatalisis pada triton X-100 tidak berbeda dengan grafik serupa pada surfaktan jenis lain. Dengan demikian dapat dikatakan bahwa sensor COD berbasis fotokatalitik ini juga dapat mendegradasi senyawa rantai panjang yang tidak bermuatan (nonionik) namun tetap dapat larut di dalam air. Pada beberapa penelitian terdahulu, dijumpai bahwa senyawa serupa triton X-100, yakni nonylphenol etoxylate, dapat terdegradasi sempurna menjadi CO_2 dan H_2O melalui proses fotokatalisis menggunakan TiO_2 (Castillo, 2001). Pada percobaan ini, proses berkurangnya triton X-100 akibat degradasi fotoelektrokatalitik, teramati melalui proses evolusi *photocurrent*, dimana pada awalnya terjadi lonjakan pada *initial photocurrent* (I_{ph}) dan selanjutnya seiring berjalannya waktu, akan terjadi penurunan arus sampai tercipta *steady state photocurrent* pada semua konsentrasi.

Dalam penelitian ini, dari semua surfaktan yang digunakan, triton X-100 memiliki rantai karbon terpanjang dibanding dengan surfaktan lainnya. Pada rantai tersebut, terdapat pengulangan gugus etoksilat. Adanya gugus etoksilat yang mudah diserang oleh OH radikal ini mempermudah proses degradasi triton X-100 (Castillo, 2001). Triton X-100 juga memiliki gugus aromatik benzena pada ujung rantainya, sehingga bila dianalogikan dengan LAS, keduanya akan menunjukkan fenomena sama dalam hal respon arus mula fotoelektrokatalisis terhadap konsentrasi.

Pada triton X-100, teramati bahwa batas linearitas antara i_{st} dan konsentrasi berada pada kisaran 1-12 ppm, sama seperti yang dijumpai pada LAS. Demikian

pula saat nilai i_{net} dihitung dan ditabulasikan, akan terlihat kenaikan i_{net} seiring kenaikan konsentrasi triton X-100 seperti pada Gambar 4.10 dengan linieritas sebesar $R^2 = 0,9496$ pada rentang konsentrasi 1-12 ppm. Sedangkan linearitas yang diperoleh dari penelitian yang dilakukan oleh Basit (2008) sebesar $R^2 = 0,9834$ pada rentang konsentrasi 10-40 μM .

4.5 Respon Arus Cahaya Metode Standar Adisi pada Sampel Tiruan

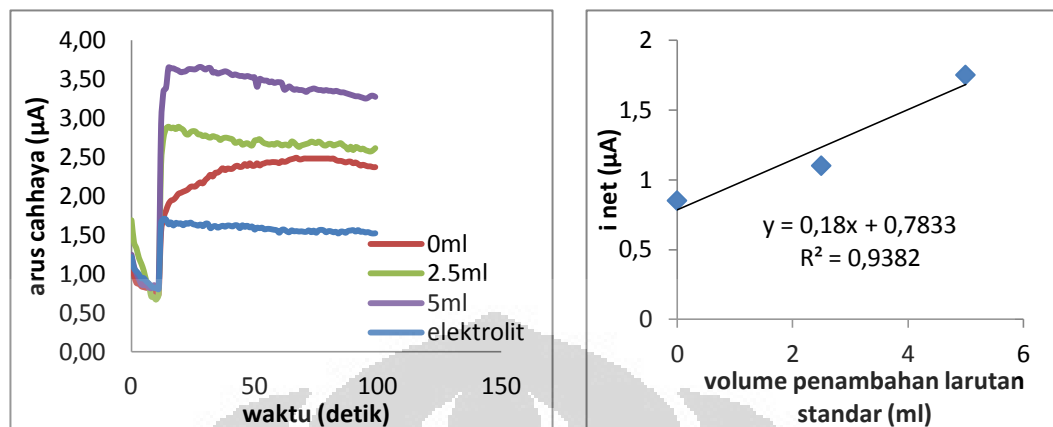
Metode standar adisi dilakukan dengan cara menambahkan larutan standar dengan konsentrasi atau volume berbeda, pada masing-masing larutan sampel yang berisi sejumlah volume yang sama dari suatu seri larutan contoh uji. Selanjutnya dilakukan pengukuran terhadap masing-masing contoh uji dari seri larutan uji tersebut. Pada penelitian ini metode standar adisi dilakukan dengan mengambil sampel dengan volume yang sama pada satu seri sampel, kemudian ditambahkan larutan standar yang telah diketahui konsentrasinya dengan memvariasikan konsentrasi atau volumenya.

Sebelum diaplikasikan ke dalam pengujian sampel lingkungan, terlebih dahulu dilakukan pengujian pada sampel tiruan untuk menentukan jenis zat yang akan digunakan sebagai larutan standar. Sampel tiruan yang dievaluasi diantaranya adalah beberapa jenis surfaktan yang dianggap mewakili limbah surfaktan yang ada di dalam sampel lingkungan, yaitu LAS, SDS, Triton X-100.

4.5.1 Respon Arus Cahaya terhadap Metode Standar Adisi dengan Menggunakan Zat yang Sama untuk Sampel Tiruan dan Larutan Standar

Pada Penelitian ini, zat yang diuji sebagai larutan sampel tiruan adalah larutan yang mengandung LAS 5 ppm dan larutan standar berupa larutan LAS 10 ppm. Pemilihan konsentrasi tersebut dilakukan berdasarkan rentang linearitas dari pengukuran respon fotoelektrokatalisis yang dilakukan pada masing-masing senyawa uji. Konsentrasi yang diambil merupakan konsentrasi yang masih berada dalam rentang linearitas. Konsentrasi larutan sampel tiruan yang telah diketahui bertujuan untuk membandingkan ketepatan metode standar adisi yang dilakukan. Selanjutnya, dari satu seri data yang telah diukur nilai arus cahayanya dapat diperoleh konsentrasi sampel berdasarkan perhitungan dengan persamaan :

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



Gambar 4.12 (A) Respon *Multi Pulse Amperometry* dalam metode standar adisi pada sampel tiruan dan larutan standar analit yang mengandung LAS (B) Linieritas arus cahaya bersih (i_{net}) dalam metode standar adisi terhadap sampel tiruan dan larutan standar analit yang mengandung LAS

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

Volume sampel tiruan : LAS 5 ppm (ml)	Volume penambahan larutan standar : LAS 10 ppm (ml)	i_{st} (µA)	i_{blank} (µA)	i_{net} (µA)	COD teoritis (mg/L O ₂)
10	0	2,37	1,52	0,85	0
10	2,5	2,62	1,52	1,1	1,82
10	5	3,27	1,52	1,75	3,64

Persamaan garis yang diperoleh, digunakan untuk menghitung konsentrasi sampel yang telah diukur menggunakan metode standar adisi :

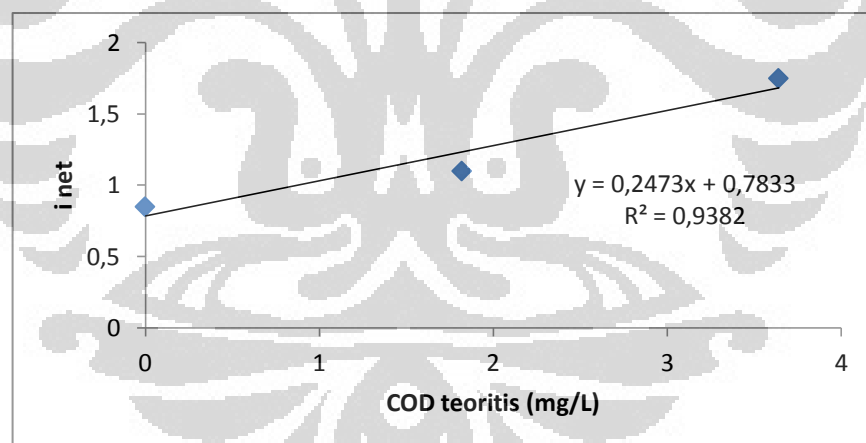
$$y = 0,18x + 0,7833$$

$$\text{Konsentrasi sampel (ppm)} = \frac{0,7833 \times 10 \text{ ppm}}{0,18 \times 10 \text{ ml}}$$

$$\text{Konsentrasi sampel (ppm)} = 4,35 \text{ ppm}$$

Konsentrasi sampel tiruan LAS telah diketahui sebesar 5 ppm, sedangkan berdasarkan perhitungan pada metode standar adisi didapat konsentrasi sampel tiruan LAS sebesar 4,35 ppm. Berdasarkan data tersebut, maka persentase kesalahan dengan metode standar adisi adalah sebesar 13%. Persentase tersebut cukup besar. Hal ini dikarenakan slope yang diperoleh dari kurva arus bersih terhadap volume penambahan larutan standar, tidak terlalu tinggi. Penyebab dari hal ini adalah respon arus yang tidak cukup sensitif seiring penambahan konsentrasi larutan karena senyawa uji yang digunakan merupakan senyawa organik berantai panjang dan memiliki gugus aromatik yang menyebabkan penurunan efisiensi fotokatalitik TiO_2 .

Sedangkan untuk nilai COD dari sampel tersebut diperoleh dari hasil perhitungan menggunakan metode standar adisi yang dilakukan dengan cara mengalurkan kurva antara konsentrasi COD teoritis yang berasal dari konsentrasi dari setiap penambahan volume larutan standar analit, terhadap i_{net} yang telah diperoleh dari pengukuran. Contoh perhitungan nilai COD teoritis ada pada lampiran.



Gambar 4.13 Kurva standar adisi i_{net} terhadap COD teoritis dari larutan standar dan sampel yang sama (LAS)

Dari persamaan yang diperoleh, maka didapat nilai COD percobaan untuk sampel tiruan LAS adalah sebesar 3,17 mg/L O_2 . Nilai ini diperoleh dari perhitungan sebagai berikut :

$$y = 0,2473x + 0,7833$$

$$\text{dimana } y = 0$$

maka nilai x = nilai COD percobaan

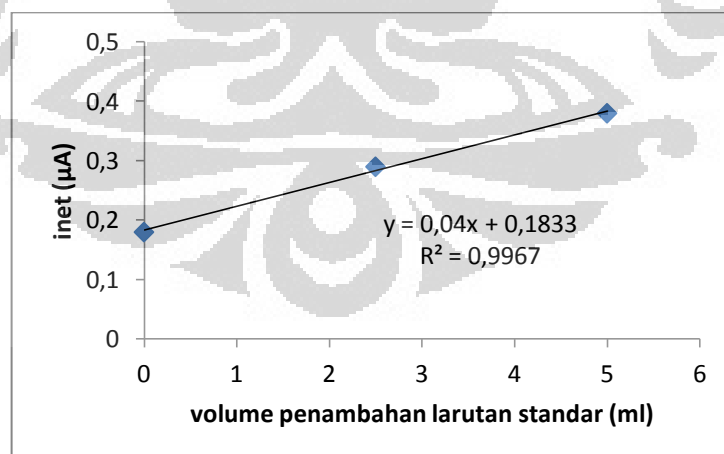
$$x = \frac{a}{b}$$

$$x = 3,17$$

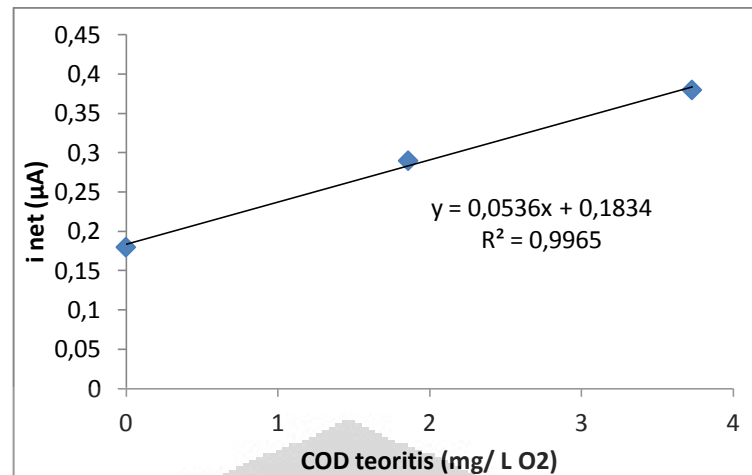
Cara yang sama juga dilakukan terhadap senyawa SDS dan Triton X-100 dimana dilakukan uji dengan metode standar adisi terhadap sampel tiruan dan larutan standar analit dengan menggunakan senyawa yang sama.

Tabel 4.3 Respon arus cahaya dalam metode standar adisi pada sampel tiruan dan larutan analit yang mengandung SDS

Volume sampel tiruan : SDS 5 ppm (ml)	Volume penambahan larutan standar : SDS 10 ppm (ml)	i_{st} (μA)	i_{blank} (μA)	i_{net} (μA)	COD teoritis (mg/L O_2)
10	0	1,70	1,52	0,18	0
10	2,5	1,81	1,52	0,29	1,86
10	5	1,90	1,52	0,38	3,73



Gambar 4.14 Linieritas arus cahaya bersih (i_{net}) dalam metode standar adisi terhadap sampel tiruan yang mengandung 5 ppm SDS dan larutan standar analit yang mengandung 10 ppm SDS



Gambar 4.15 Kurva standar adisi i_{net} terhadap COD teoritis dari larutan standar dan sampel yang sama (SDS)

Konsentrasi sampel tiruan SDS telah diketahui sebesar 5 ppm, sedangkan berdasarkan perhitungan dengan cara yang sama pada persamaan garis yang diperoleh pada metode standar adisi didapat konsentrasi sampel tiruan SDS sebesar 4,58 ppm.

$$Y = 0,04x + 0,1833$$

$$\text{Konsentrasi sampel (ppm)} = \frac{0,1833 \times 10}{0,04 \times 10}$$

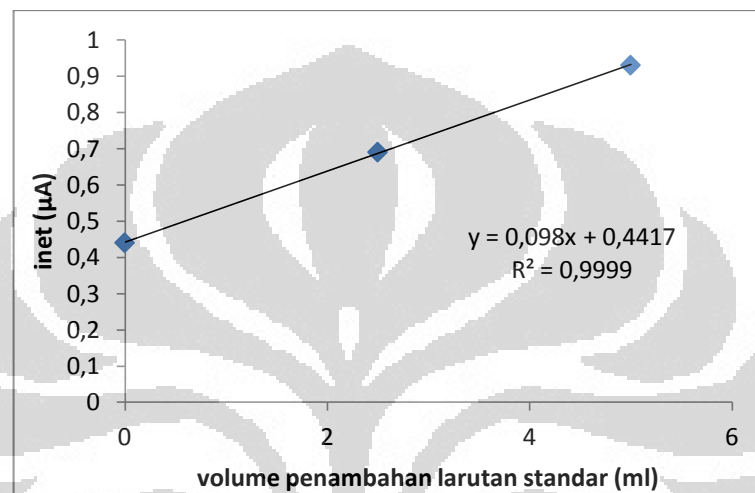
$$\text{Konsentrasi sampel (ppm)} = 4,58 \text{ ppm}$$

Berdasarkan data tersebut, maka persentase kesalahan dengan metode standar adisi adalah sebesar 8,4%. Persentase kesalahan tersebut lebih kecil jika dibandingkan dengan persentase kesalahan dari LAS. Hal ini disebabkan oleh perbedaan rantai dari kedua senyawa, dimana LAS memiliki gugus aromatik benzena sedangkan SDS tidak, sehingga efisiensi fotokatalitik TiO₂ terhadap SDS lebih tinggi daripada terhadap LAS. Nilai COD dari sampel tiruan SDS adalah sebesar 3,42 mg/L O₂.

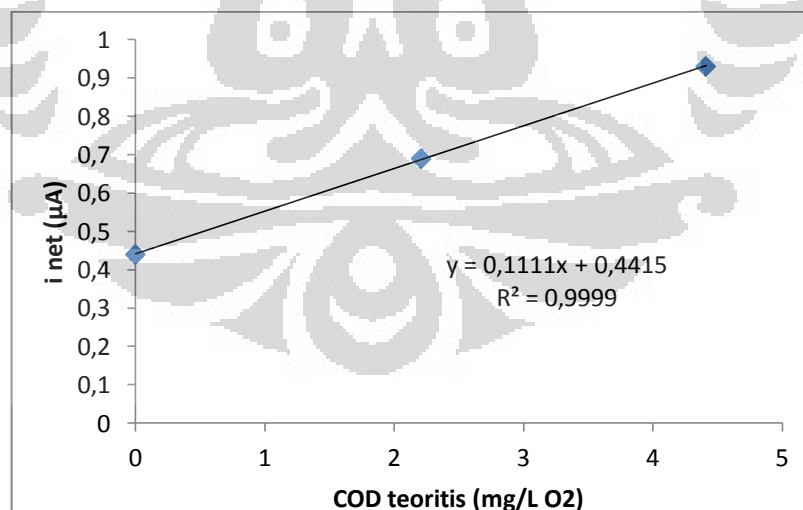
Tabel 4.4 Respon arus cahaya dalam metode standar adisi pada sampel tiruan dan larutan analit yang mengandung Triton X-100

Volume sampel tiruan : Triton X-100 5 ppm (ml)	Volume penambahan larutan standar : Triton X-100 10 ppm (ml)	i_{st} (µA)	i_{blank} (µA)	i_{net} (µA)	COD teoritis (mg/L O ₂)

10	0	1,96	1,52	0,44	0
10	2,5	2,21	1,52	0,69	2,21
10	5	2,45	1,52	0,93	4,41



Gambar 4.16 Linieritas arus cahaya bersih (i_{net}) dalam metode standar adisi terhadap sampel tiruan yang mengandung 5 ppm Triton X-100 dan larutan standar analit yang mengandung 10 ppm Triton X-100



Gambar 4.17 Kurva standar adisi i_{net} terhadap COD teoritis dari larutan standar dan sampel yang sama (Triton X-100)

Konsentrasi sampel tiruan Triton X- 100 telah diketahui sebesar 5 ppm, sedangkan berdasarkan perhitungan dengan cara yang sama pada persamaan garis

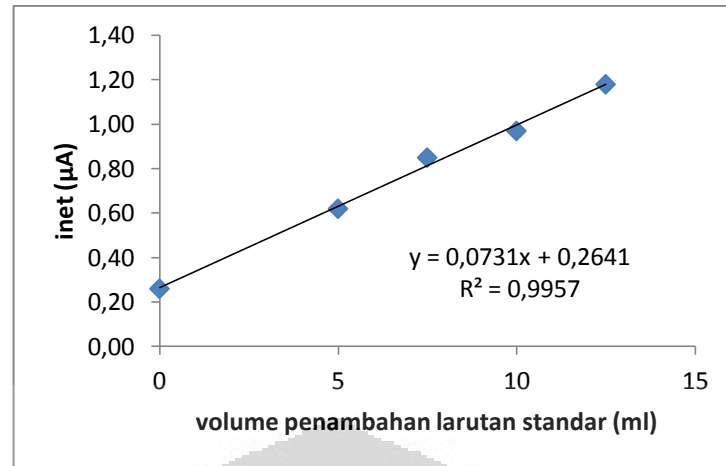
yang diperoleh pada metode standar adisi didapat konsentrasi sampel tiruan Triton X-100 sebesar 4,51 ppm. Berdasarkan data tersebut, maka persentase kesalahan dengan metode standar adisi adalah sebesar 9,8%. Nilai COD dari sampel tiruan Triton X-100 adalah sebesar 3,97 mg/L O₂.

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

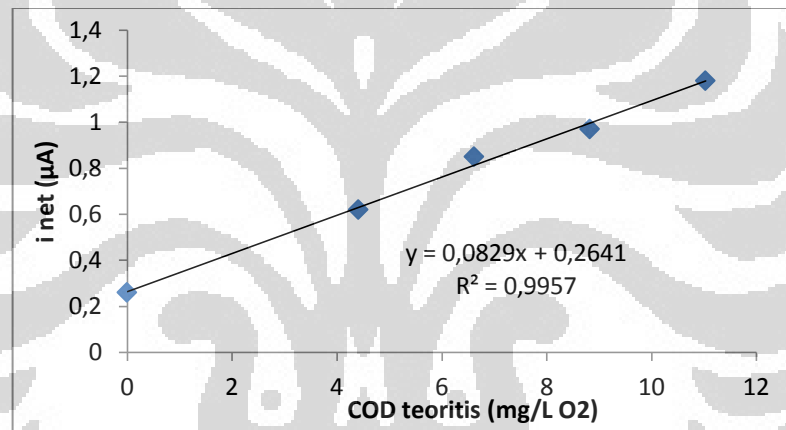
Sampel tiruan	Larutan standar analit	Konsentrasi sampel tiruan teoritis (ppm)	Konsentrasi sampel tiruan percobaan (ppm)	% kesalahan relatif
LAS	LAS	5	4,35	13
SDS	SDS	5	4,58	8,4
Triton X-100	Triton X-100	5	4,51	9,8

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

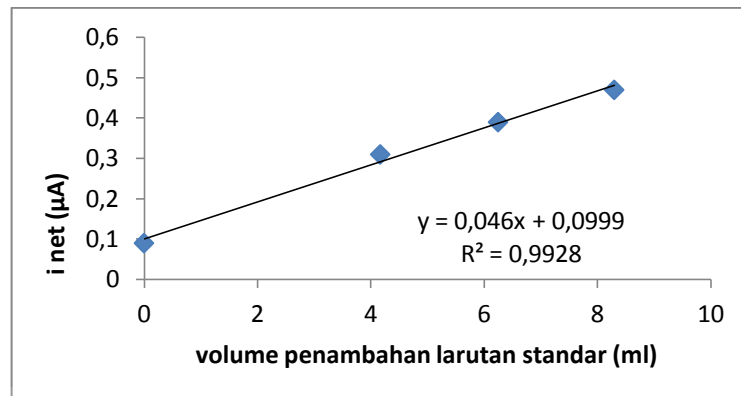
Setelah memanfaatkan metode standar adisi pada sampel tiruan dan larutan standar analit yang hanya berasal dari satu senyawa yang sama, selanjutnya dilakukan pengujian terhadap jenis larutan sampel tiruan yang mengandung senyawa yang berbeda dengan larutan standar. Tujuannya adalah untuk menguji apakah metode standar adisi dapat dimanfaatkan untuk meminimalisasi pengaruh matrik yang terjadi apabila menggunakan sampel tiruan dan larutan standar analit dari senyawa yang berbeda. Dalam penelitian ini dilakukan pengujian terhadap larutan sampel tiruan berupa larutan 5 ppm LAS dengan larutan standar analit berupa larutan 10 ppm SDS serta terhadap larutan sampel tiruan berupa larutan 5 ppm SDS dengan larutan standar analit berupa larutan 10 ppm Triton X-100.



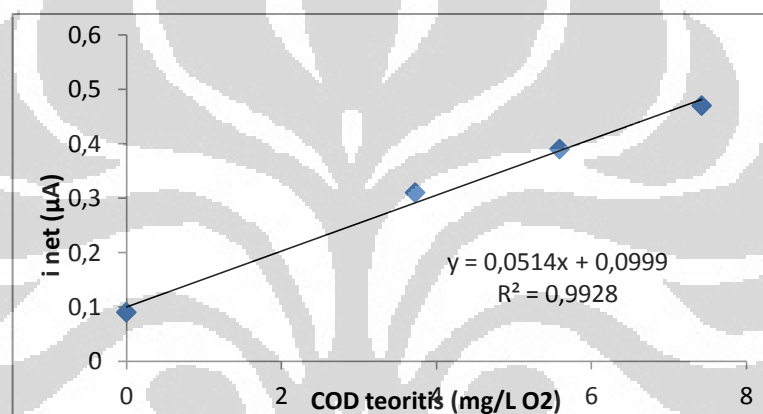
Gambar 4.18 Linieritas arus cahaya bersih (i_{net}) dalam metode standar adisi terhadap sampel tiruan yang mengandung 5 ppm SDS dan larutan standar analit yang mengandung 10 ppm Triton X-100



Gambar 4.19 Kurva standar adisi i_{net} terhadap COD teoritis dari larutan standar dan sampel yang berbeda (SDS dan Triton X-100)



Gambar 4.20 Linieritas arus cahaya bersih (i_{net}) dalam metode standar adisi terhadap sampel tiruan yang mengandung 3 ppm LAS dan larutan standar analit yang mengandung 12 ppm SDS



Gambar 4.21 Kurva standar adisi i_{net} terhadap COD teoritis dari larutan standar dan sampel yang berbeda (LAS dan SDS)

Tabel 4.6 Perbandingan konsentrasi sampel tiruan teoritis dengan COD percobaan pada metode standar adisi untuk sampel tiruan dan larutan standar analit dari senyawa yang berbeda

Sampel tiruan	Konsentrasi sampel standar adisi teoritis (ppm)	COD percobaan (mg/L O ₂)
SDS	2	3,19
LAS	1	1,94

Tabel 4.7 Perbandingan konsentrasi sampel tiruan teoritis dengan percobaan pada metode standar adisi untuk sampel tiruan dan larutan standar analit dari senyawa yang berbeda

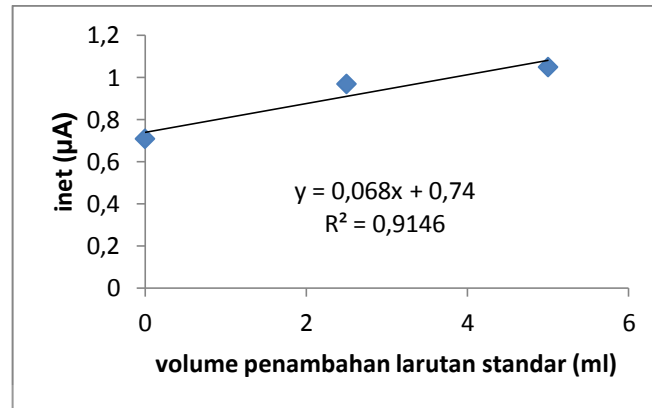
Sampel tiruan	Larutan standar analit	Konsentrasi sampel tiruan teoritis (ppm)	Konsentrasi sampel tiruan percobaan (ppm)	% kesalahan relatif
SDS	Triton X-100	5	3,61	27,8
LAS	SDS	3	3,14	4,67

Berdasarkan Tabel 4.7 diketahui bahwa perbandingan konsentrasi sampel tiruan pada percobaan menggunakan metode standar adisi, untuk sampel tiruan LAS dan larutan standar analit SDS, kurang dari 5% sehingga masih diperbolehkan. Namun, untuk sampel tiruan SDS dan standar analit Triton X-100, % kesalahan relatifnya cukup besar. Hal ini bisa disebabkan oleh larutan standar analit yang digunakan memiliki rantai yang lebih panjang dan memiliki gugus aromatik, sehingga mempersulit proses fotoelektrokatalisis.

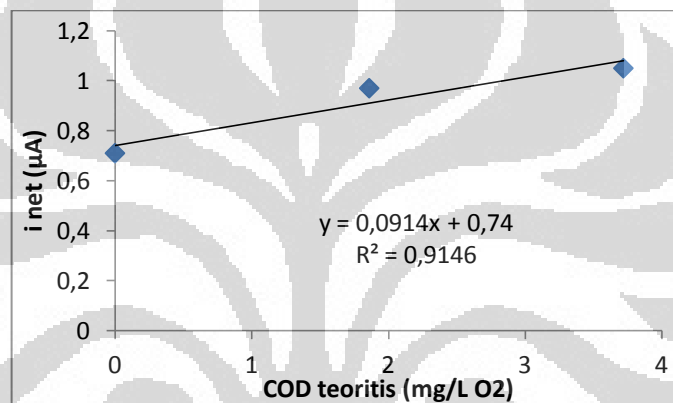
4.5.3 Respon Arus Cahaya dalam Metode Standar Adisi dengan menggunakan Zat Campuran untuk Sampel Tiruan dan Larutan Standar

Pengujian yang dilakukan selanjutnya adalah terhadap jenis larutan sampel tiruan dan standar dari senyawa campuran. Hal ini bertujuan untuk mengetahui apakah metode standar adisi juga bisa dimanfaatkan apabila digunakan sampel tiruan dan larutan standar analit dari senyawa campuran.

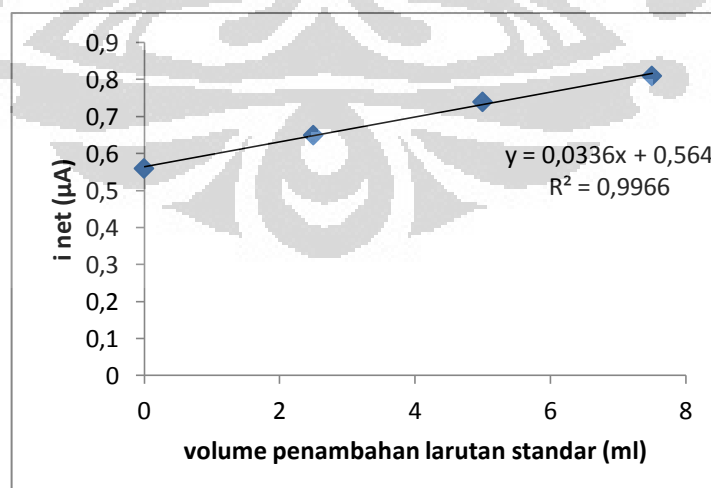
Dalam penelitian ini dilakukan pengujian terhadap larutan sampel tiruan berupa larutan campuran (LAS : SDS : Triton-100) dengan perbandingan volume 1:1:1 dengan konsentrasi masing-masing 10 ppm, dengan larutan standar analit berupa larutan 10 ppm SDS. Pemilihan SDS sebagai larutan standar analit pada percobaan ini karena SDS memiliki sensitifitas fotokatalisis yang lebih baik daripada surfaktan jenis lain yang digunakan karena rantai SDS lebih sederhana bila dibandingkan dengan surfaktan lain. Pada penelitian ini juga dilakukan pengujian terhadap larutan sampel tiruan berupa 10 ppm SDS dengan larutan standar analit berupa larutan campuran (LAS : SDS : Triton X-100) dengan perbandingan 1:1:1 dan konsentrasi masing-masing 10 ppm.



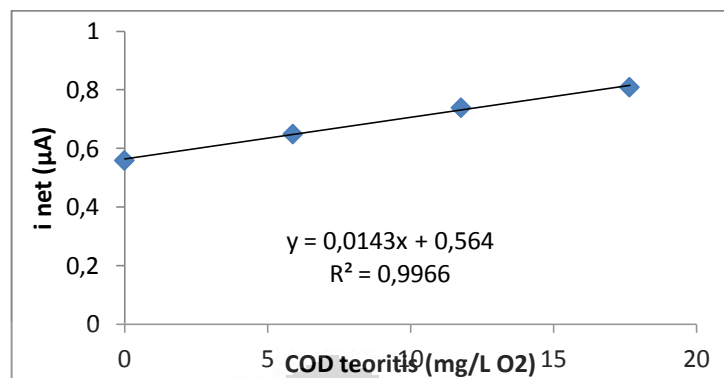
Gambar 4.22 Linieritas arus cahaya bersih (i_{net}) dalam metode standar adisi terhadap sampel tiruan yang mengandung senyawa campuran dan larutan standar analit berupa 10 ppm SDS



Gambar 4.23 Kurva standar adisi i_{net} terhadap COD teoritis dari larutan standar campuran dan sampel tiruan yang mengandung SDS



Gambar 4.24 Linieritas arus cahaya bersih (i_{net}) dalam metode standar adisi terhadap sampel tiruan yang mengandung 10 ppm SDS dan larutan standar analit berupa senyawa campuran



Gambar 4.25 Kurva standar adisi i_{net} terhadap COD teoritis dari larutan standar campuran dan sampel tiruan yang mengandung SDS

Tabel 4.8 Perbandingan konsentrasi sampel tiruan teoritis dengan COD percobaan pada metode standar adisi untuk sampel tiruan dan larutan standar analit dari senyawa yang berbeda

Sampel tiruan	Konsentrasi sampel standar adisi teoritis (ppm)	COD percobaan (mg/L O ₂)
Campuran	4	8,096
SDS	4	39,44

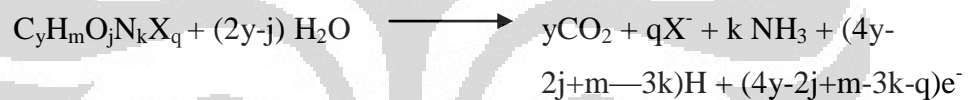
Tabel 4.9 Perbandingan konsentrasi sampel tiruan teoritis dengan percobaan pada metode standar adisi untuk sampel tiruan dan larutan standar analit dari senyawa campuran

Sampel tiruan	Larutan standar analit	Konsentrasi sampel tiruan teoritis (ppm)	Konsentrasi sampel tiruan percobaan (ppm)	% kesalahan relatif
Larutan campuran LAS : SDS : Triton X-100 (1:1:1)	SDS	10	10,88	8,8
SDS	Larutan campuran LAS : SDS : Triton X-100 (1:1:1)	10	16,79	67,9

Berdasarkan Tabel 4.9 diketahui bahwa perbandingan konsentrasi sampel tiruan pada percobaan menggunakan metode standar adisi memiliki kesalahan relatif yang cukup besar. Banyak faktor yang mempengaruhi hal ini, diantaranya adalah, penggunaan senyawa uji yang merupakan senyawa organik berantai panjang, sehingga menurunkan efisiensi fotokatalitik dari TiO_2 sehingga diperlukan perlakuan khusus guna meningkatkan kinerja dari lapisan TiO_2 untuk penentuan COD menggunakan metode standar adisi terutama untuk senyawa jenis ini.

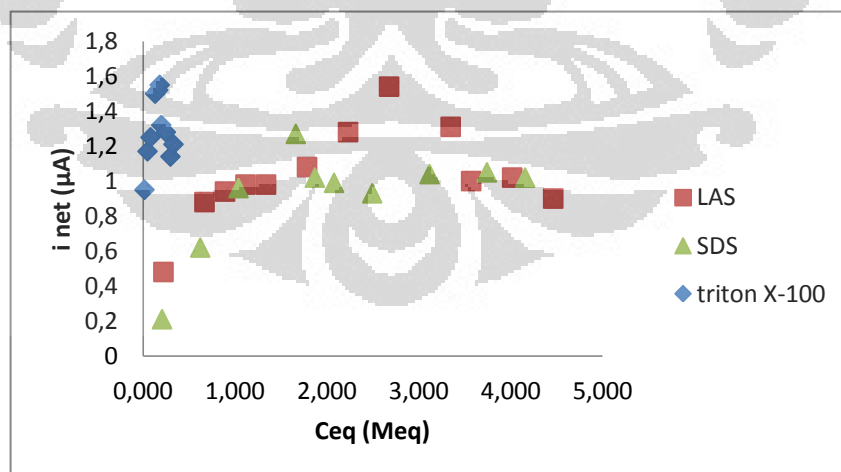
4.6 Respon Sensor COD terhadap Seluruh Senyawa Uji

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

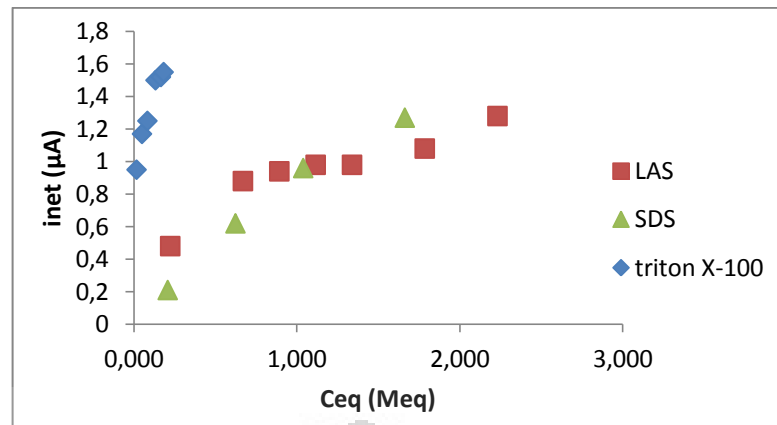


Dengan jumlah elektron yang ditransfer sebesar :

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



Gambar 4.26 Respon seluruh senyawa uji dibandingkan konsentrasi ekuivalen terhadap i_{net}



Gambar 4.27 Hubungan antara konsentrasi ekivalen dengan i_{net} untuk berbagai surfaktan

Pada pembahasan sebelumnya, dapat terlihat bahwa terdapat hubungan linear antara konsentrasi dengan i_{net} . Namun, masing-masing surfaktan memiliki slope yang berbeda-beda. Untuk melihat respon COD secara umum terhadap berbagai senyawa, nilai konsentrasi perlu diubah menjadi konsentrasi ekivalen dengan hubungan

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

Setelah diubah menjadi konsentrasi ekivalen, masing-masing kelompok surfaktan memiliki slope tersendiri.

Fenomena yang diamati pada Gambar 4.20 menunjukkan pengaruh dari arus cahaya bersih dari senyawa yang akan didegradasi. Pada beberapa penelitian degradasi surfaktan menggunakan katalis TiO_2 , dilaporkan bahwa muatan dari surfaktan sangat mempengaruhi proses degradasi senyawa itu sendiri (Herrman, R., 1998).

Dari grafik tersebut dapat terlihat bahwa sensor COD memberikan respon yang berbeda terhadap tiap jenis surfaktan. Faktor utama yang membedakan respon itu adalah muatan. Surfaktan jenis nonionik (triton X-100) terlihat memiliki slope paling besar dibanding surfaktan lain, menandakan respon COD sensitif terhadap surfaktan jenis ini, disusul kemudian oleh surfaktan anionik yaitu SDS dan LAS. Proses adsorpsi dari surfaktan nonionik ini secara nyata dipengaruhi oleh interaksi antara surfaktan tersebut dengan permukaan TiO_2 , sementara ditinjau dari sisi muatan, pengaruhnya cukup kecil bagi Triton X-100.

Penyebab dari perbedaan ini adalah pemberian bias positif pada elektroda kerja. Dengan bias tersebut, elektroda kerja menjadi memiliki medan listrik positif. Surfaktan anionik yang bermuatan negatif, seharusnya akan semakin mudah teradsorb pada permukaan TiO_2 . Dengan semakin efektifnya proses adsorpsi, senyawa organik yang terdegradasi akan semakin banyak pula, namun hal ini juga dapat menyebabkan penurunan efektifitas dari reaksi fotokatalitik oleh TiO_2 , sehingga yang terjadi justru nilai slope dari surfaktan jenis ini tidak terlalu tinggi.

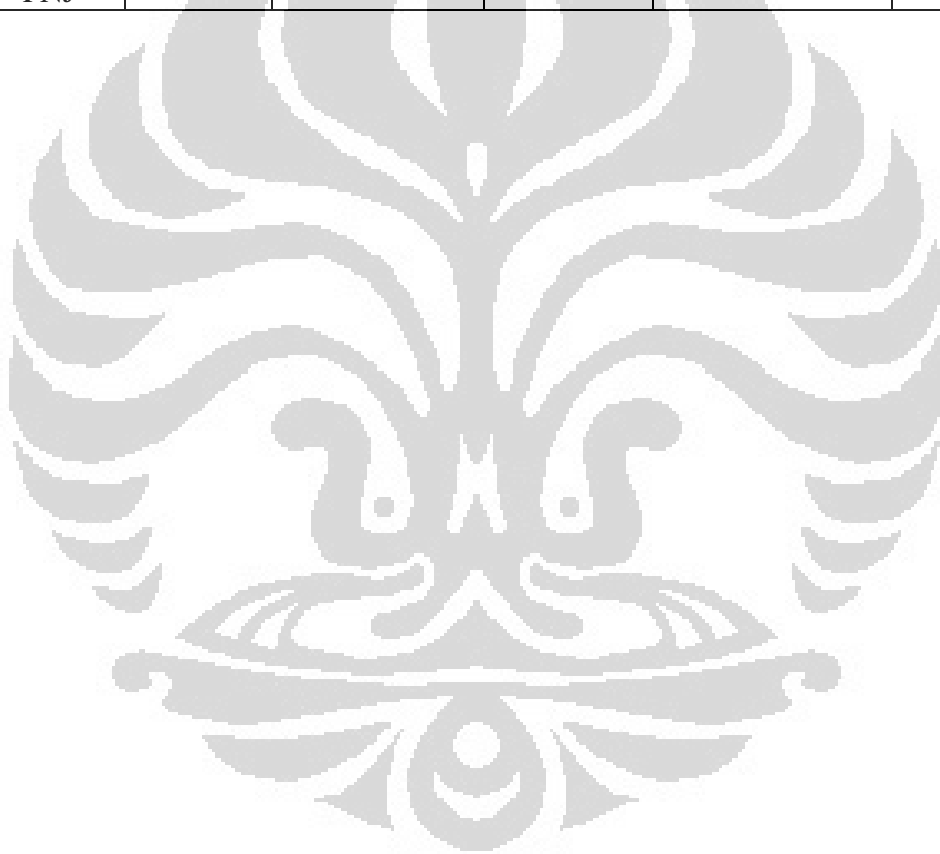
4.7 Perbandingan Pengukuran COD dengan Metode Fotoelektrokatalisis dan Metode Standar terhadap Sampel Lingkungan

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 sampel lingkungan yang diambil dari Danau Politeknik Negeri Jakarta (PNJ) pada tanggal 25 Mei 2012 pukul 15.35 dengan keadaan sampel yang jernih, tidak berwarna, tidak berbau.

Pengujian sampel lingkungan yang berasal dari PNJ dengan metode konvensional menghasilkan nilai COD sebesar 46,76 mg/L O_2 . Sedangkan pengujian dengan metode fotoelektrokatalisis dengan metode standar adisi diperoleh nilai COD sebesar 24,735 mg/L O_2 untuk pengukuran dengan larutan standar analit 10 ppm SDS dan 42,716 mg/L O_2 untuk pengukuran dengan larutan standar analit dari senyawa campuran. Perolehan data memperlihatkan kesalahan yang cukup besar antara nilai COD konvensional dengan COD metode fotoelektrokatalisis yang menggunakan standar analit 10 ppm SDS, yang menandakan masih adanya pengaruh matrik dari senyawa-senyawa yang ada di dalam sampel lingkungan yang tidak dapat diukur dengan hanya menggunakan satu jenis senyawa standar, dalam hal ini SDS. Namun untuk penggunaan standar analit senyawa campuran, diperoleh nilai kesalahan relatif yang lebih kecil, hal ini menunjukkan bahwa metode standar adisi menggunakan standar analit yang mengandung senyawa campuran dapat digunakan untuk penentuan nilai COD secara fotoelektrokatalisis.

Tabel 4.10 Perbandingan hasil analisis sampel lingkungan antara metode standar dengan metode fotoelektrokatalisis

Sumber sampel	COD dengan metode standar (mg/L O ₂)	COD dengan metode fotoelektrokatalisis (mg/L O ₂)		Kesalahan relatif antara metode fotoelektrokatalisis dengan metode standar (%)	
		Pengujian dengan 1 senyawa standar : SDS	Pengujian dengan standar campuran	Pengujian dengan 1 senyawa standar : SDS	Pengujian dengan standar campuran
Danau PNJ	46,76	24,74	42,72	47,09	8,64



BAB 5 KESIMPULAN DAN SARAN

5.1 Kesimpulan

Dari hasil penelitian ini dapat ditarik kesimpulan :

1. Respon uji surfaktan terhadap hasil optimalisasi menunjukkan linieritas yang baik antara arus cahaya bersih (i_{net}) terhadap konsentrasi pada rentang konsentrasi 1-12 ppm untuk LAS dan Triton X-100 dengan slope sebesar 0,08 untuk surfaktan LAS, dan 0,059 untuk surfaktan Triton X-100. Dan rentang konsentrasi 1-8 ppm untuk surfakatan SDS dengan slope sebesar 0,15.
2. Metode standar adisi dengan menggunakan sampel tiruan dan larutan standar analit yang berasal dari senyawa yang sama memiliki persen kesalahan sebesar 13% untuk sampel tiruan dan standar analit LAS, 8,4% untuk sampel tiruan dan standar analit SDS, dan 9,8% untuk sampel tiruan dan standar analit Triton X-100.
3. Metode standar adisi dengan menggunakan sampel tiruan dan larutan standar analit yang berasal dari senyawa berbeda memiliki persen kesalahan 27,8% untuk sampel tiruan SDS dan standar analit Triton X-100. Dan 4,67% untuk sampel tiruan LAS dan standar analit SDS.
4. Metode standar adisi dengan menggunakan sampel tiruan dan larutan standar analit yang berasal dari senyawa campuran memiliki persen kesalahan sebesar 67,9% untuk sampel tiruan SDS dan standar analit senyawa campuran dan 8,8% untuk sampel tiruan berupa senyawa campuran dan standar analit SDS.
5. Persen kesalahan yang cukup besar merupakan akibat dari senyawa yang digunakan sebagai senyawa uji merupakan senyawa organik berantai panjang dan beberapa diantaranya memiliki gugus aromatik yang pada konsentrasi tertentu justru dapat menurunkan efisiensi dari proses fotokatalitik dari TiO_2 .

6. Sensor COD memberikan respon yang berbeda terhadap tiap jenis surfaktan tergantung dari muatan dari masing-masing surfaktan, dan struktur dari surfaktan tersebut. Dengan perbedaan linieritas dari kurva konsentrasi ekuivalen terhadap i_{net} dimana untuk Triton X-100 linieritas berada pada konsentrasi $< 0,5$ Meq, untuk SDS pada konsentrasi $< 2,0$ Meq dan untuk LAS pada konsentrasi $< 2,5$ Meq.
7. Hasil pengukuran dengan metode fotoelektrokatalisis terhadap sampel lingkungan dengan nilai COD metode konvensional $46,76$ mg/L O_2 adalah $24,74$ mg/L O_2 untuk pengukuran dengan standar analit larutan SDS dan $42,72$ mg/L O_2 untuk pengukuran dengan standar analit senyawa campuran.

5.2 Saran

Diperlukan penelitian lanjutan terhadap metode standar adisi untuk senyawa uji surfaktan mengenai perlakuan-perlakuan khusus terhadap senyawa ini terutama dalam konsentrasi yang lebih tinggi.

Desain probe COD cukup menyulitkan untuk melakukan pembersihan dan pembilasan probe COD setelah melakukan pengukuran dengan suatu zat. Perlu suatu revolusi desain agar pembilasan dapat dilakukan lebih mudah.

Selain itu, perlu diteliti apakah setelah reaksi oksidasi fotoelektrokatalitik berlangsung pada permukaan katalis, tidak terjadi perubahan struktur pada permukaan aktif katalis yang dapat menyebabkan perubahan aktivitas fotoelektrokatalisis dari probe COD tersebut.

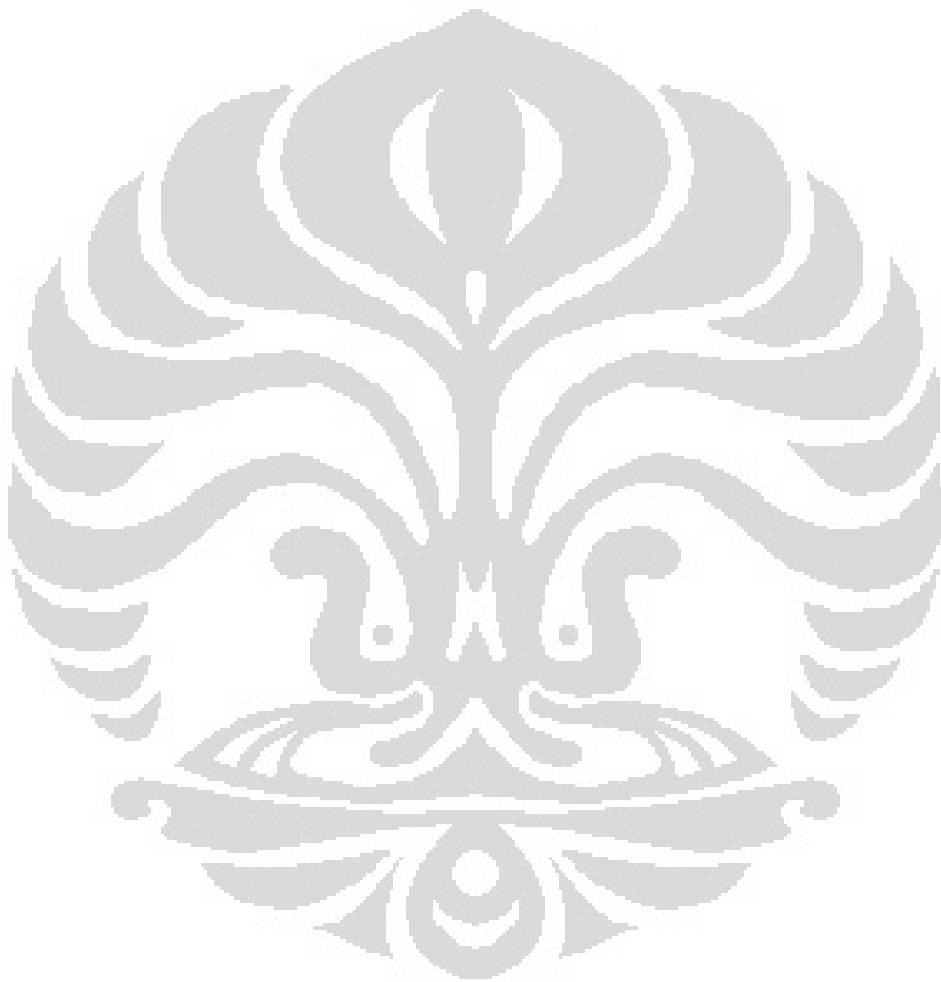
DAFTAR PUSTAKA

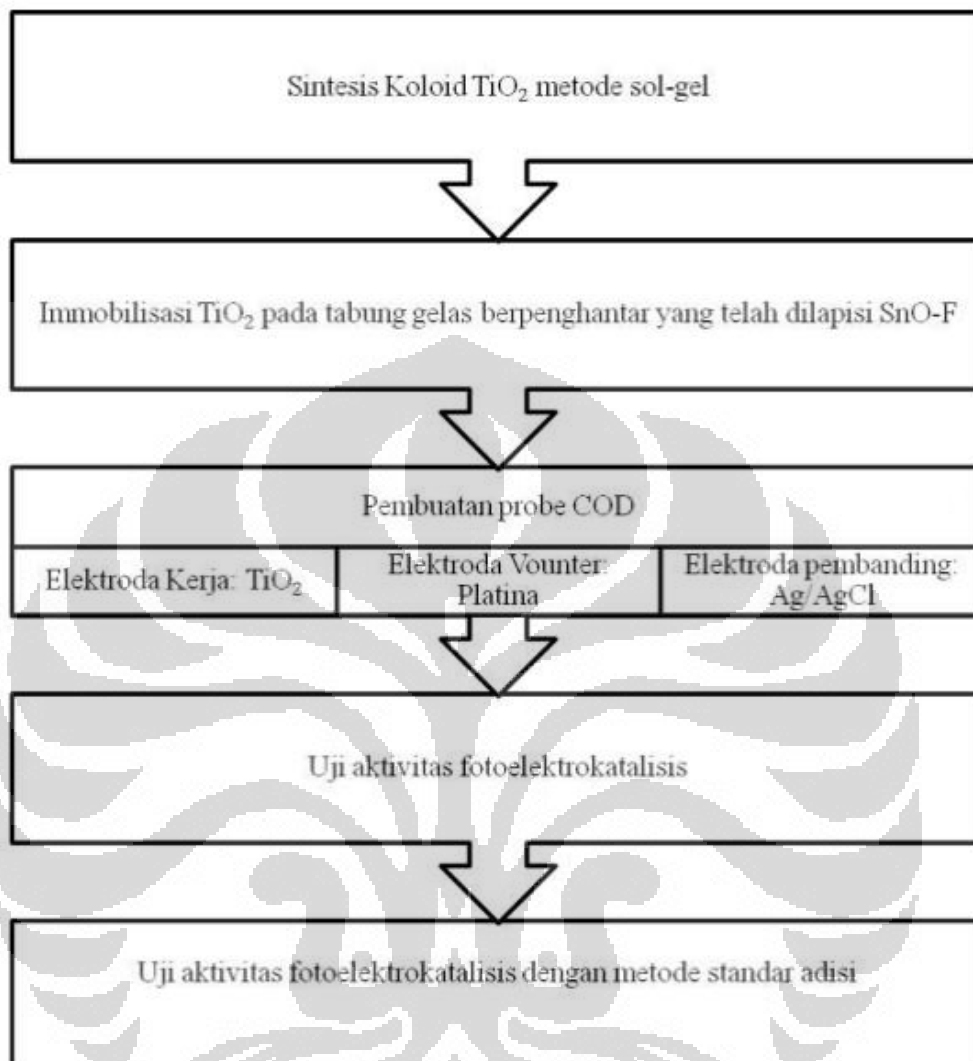
- Alvaro, M., Aprile, C., Benitez, M., Carbonell, E., Garcia, H. 2006. *Photocatalytic Activity of Structured Mesoporous TiO₂ Materials*. J. Phys. Chem. B 110, 6661-6666.
- Amalia, Fitri. 2011. *Pengembangan Sensor COD Berbasis Fotoelektrokatalisis: Penggunaan Sistem Batch Dan Pemanfaatan Standar Adisi*. Depok: Universitas Indonesia.
- American Public Health Association, American water Works Association & Water Environment Federation. 1992. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (18th ed.). Washington: American Public Health Association.
- Anderson, M. A., Kim, D. H. 1996. *Solution factors affecting the photocatalytic and photoelectrocatalytic degradation of formic acid using supported TiO₂ thin films*, J. Photochem. Photobiol. A, 221-229
- Bu, S., et al. 2005. *Synthesis of TiO₂ Porous Thin Films by Polyethylene glycol Templating and Chemistry of the Process*. Journal of the European Ceramic Society 25 (2005): 673-679.
- Castillo, M. 2001. *Identification of Photocatalytic Degradation Products of Nonionic Surfactants*. Fresenius J Anal Chem. 369 : 620-628
- Cao, Guozhong. 2003. *Nanoparticle and Nanomaterials, Synthesis, Properties and Application*. Imperial College Press.
- Environmental health criteria 169, Linear Alkylbenzene Sulfonates and Related Compounds
<http://www.inchem.org/documents/ehc/ehc/ehc169.htm> (28 Februari 2012 8:30 pm)
- Febrian, M.B. 2008. *Pengembangan Sensor Chemical Oxygen Demand (COD) Berbasis Fotoelektrokatalisis: Evaluasi Respon Terhadap Beberapa Surfaktan*. Depok: Universitas Indonesia.

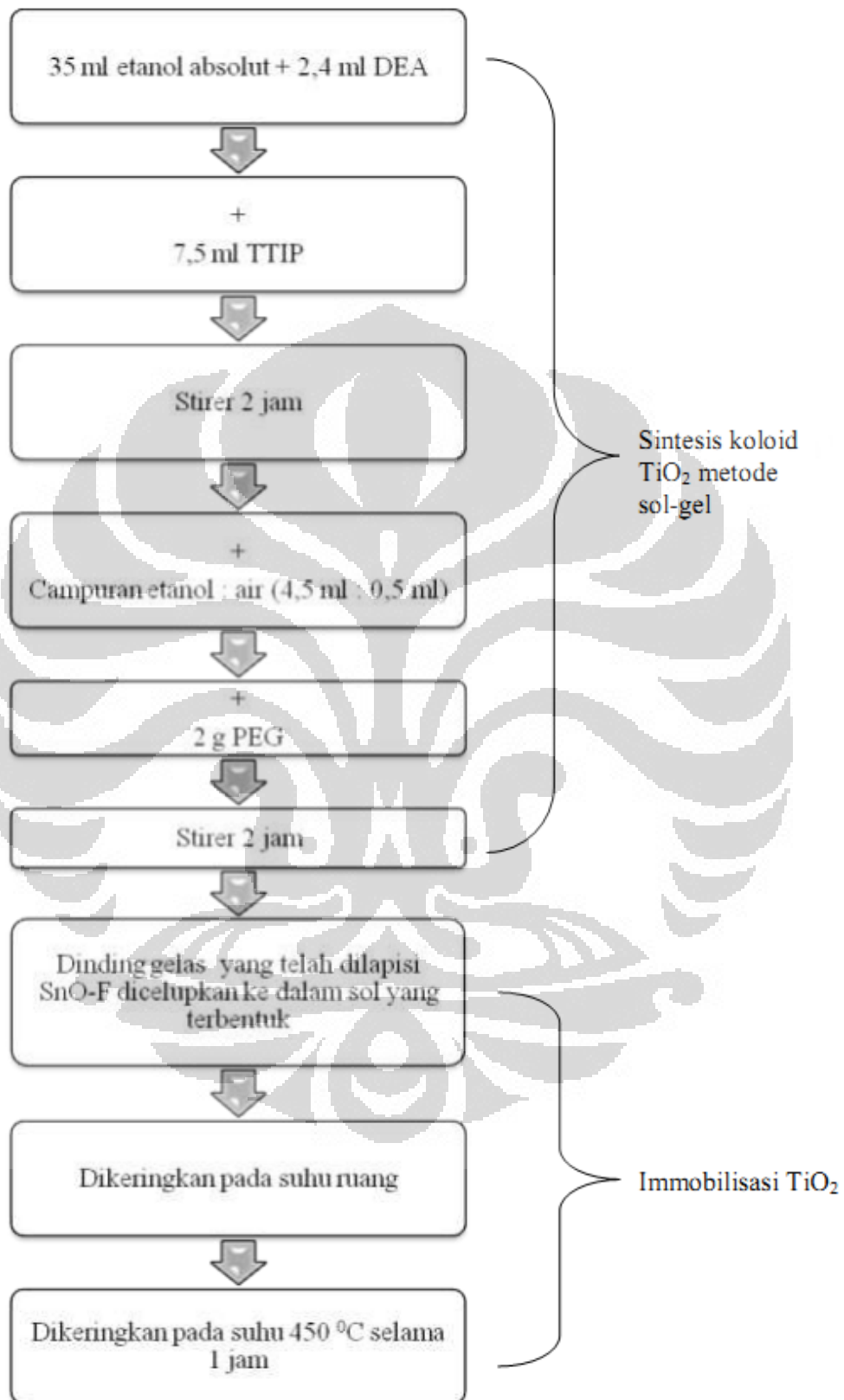
- Fujishima, A., Hashimoto, K., & Wanatabe, T. 1999. *TiO₂ Photocatalysis Fundamental and Application*, BKC, Inc, Japan.
- Gunlazuardi, J. 2009. *Film TiO₂ sebagai Sensor COD Berbasis Fotoelektrokatalisis*. Dipresentasikan Pada: “*One Day Seminar On Advance Material Research*” [University of Indonesia – University Kebangsaan Malaysia], Depok.
- Hermann, R., 1996. *Photodegradation of Na-Dodecylbenzenesulfonate and dodecylpyridinium chloride as affected by humic substances*. Biiofiir Umwelt-Piidayogik Gemany.
- Hidaka, H, J. Zhao, E. Pelizetti, N. Serpone. 1996. *Photodegradation of surfactant 8. Comparison of photocatalytic processes between anionic sodium dodecylbenzene sulfonate and cationic benzyl dodecyl dimethylammonium chloride on TiO₂ surface*. J. Phys Chem. 96. 2226-2230.
- Huang, Shu-Chuan. 1999. *Morphology of and Surface Modification by TiO₂ deposits on a Porous Ceramic Substrate*, National Tsing-Hua University.
- Hoffmann, M. R., Martin, S. T., Choi, W., & Bahnemann, D. W. 1995 *Environmental Application of Semiconductor Photocatalysis*, Chem. Rev. 95, , 69-96
- Jiang, D. 2004. *Studies of Photocatalytic Processes at Nanoporous TiO₂ Film Electrodes by Photoelectrochemical Techniques and Development of a Novel Metodology for Rapid Determination of Chemical Oxygen Demand*. Queensland: Griffith University.
- Lee, K.H., Ishikawa, T., McNiven, S.J. Nomura, Y., Horatsuka, A., Sasaki, S., Arikawa, Y., Karube, I. 1999. *Analytical Chemical Acta*. 398, 161-171.
- Lea, J., Adesina, A. 1998. *The photo-oxidative degradation of sodium dodecyl sulphate in aerated aqueous TiO₂ suspension*. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 118 111±122
- Maryani, Y., Kustiningsih, I., Rakhma, M.Y., Nufus, H. 2010. *Uji Aktivitas Beberapa Katalis pada Proses Degradasi Senyawa Aktif Deterjen secara Fotokatalisis*. Seminar Rekayasa Kimia dan Proses, 4-5 Agustus 2010 ISSN : 1411-4216

- Matthews, R. W. 1987. *Photooxidation of Organic Impurities in Water Using Thin Films of Titanium Dioxide*. *J. Phys. Chem.*, 91, 3328-3333
- Nurdin, M., Wibowo, W., Supriyono, Febrian, M.B., Surahman, H., Krisnandi, Y.K., Gunlazuardi, J. 2009. *Pengembangan Metode Baru Penentuan COD (Chemical Oxygen Demand) Berbasis sel Fotoelektrokimia: Karakterisasi Elektroda Kerja Lapis Tipis TiO₂/ITO*. *MAKARA, SAINS, VOL. 13, NO. 1, April: 1-8*.
- Santoso, Irwan. 2010. *Pengembangan Sensor Chemical Oxygen Demand (COD) Berbasis Fotoelektrokatalisis: Karakterisasi Elektroda TiO₂/ITO dan Respon Arus Cahaya Terhadap Beberapa Senyawa Organik*. Depok: Universitas Indonesia.
- Saptiama, Indra. 2010. *Pengembangan Sistem Sensor Chemical Oxygen Demand Berbasis Fotoelektrokatalisis: Optimalisasi Respon Arus Cahaya terhadap Beberapa Senyawa Organik*. Depok: Universitas Indonesia.
- Serpone, N., Pelizzeti, e. 1989. *Photocatalysis, Fundamentals and Applications*, John Wiley & Sons, New York.
- Surahman, H., Krisnandi, Y.K., Gunlazuardi, J. 2011. *Karakterisasi Proses Fotoelektrokatalitik Asam Oksalat Menggunakan Sel Inner Wall Conductive Glass Tube-Titanium Dioxide dan Sumber Radiasi Light Emitting Diode (IWCGT-TiO₂-LED)*. Depok : Departemen Kimia, FMIPA UI
- Szabó-Bárdos, E., Markovics, O., Horváth, O., Torö, N., Kiss, G. 2011. *Photocatalytic Degradation of Benzenesulfonate on Colloidal Titanium Dioxide*, *Water Reseach* 45, 1617-1628.
- Tiara, H. 2011. *Studi Preparasi dan Karakterisasi Titanium Dioksida Mesopori*. Depok: Departemen Kimia UI.
- Zhang, S., Jiang, D., Zhao, H. 2006. *Development of Chemical Oxygen Demand on-line Monitoring System Based on a Photoelectrochemical Degradation Principle*. *ACS*.
- Zhao, H., Jiang, D., Zhang, S., Catterall, K., John, R. 2004. *Development of a Direct photoelectrochemical Method for Determination of Chemical Oxygen Demand*, *Anal. Chem.* 76, 155-16

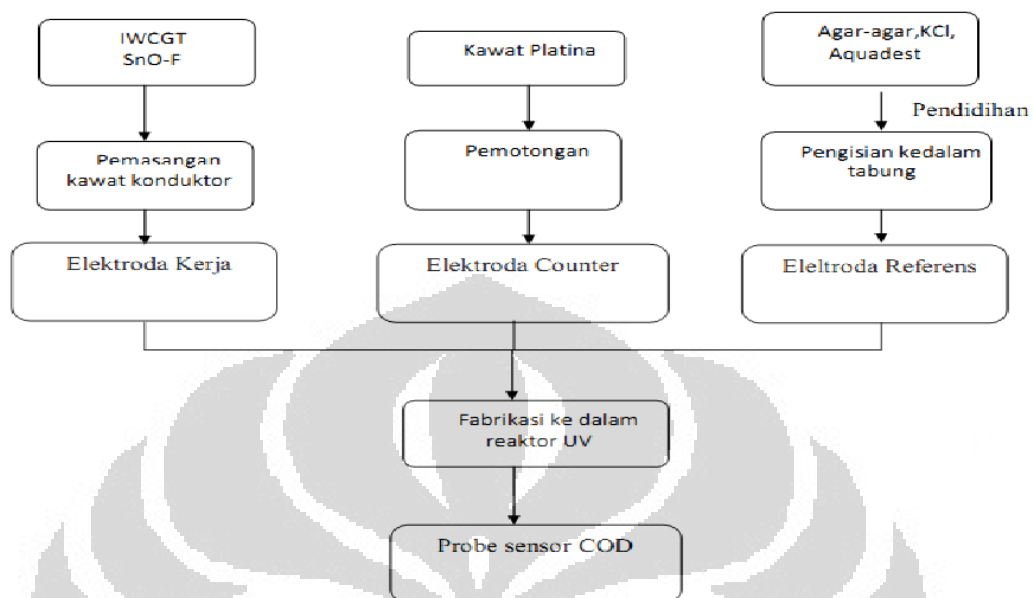
LAMPIRAN

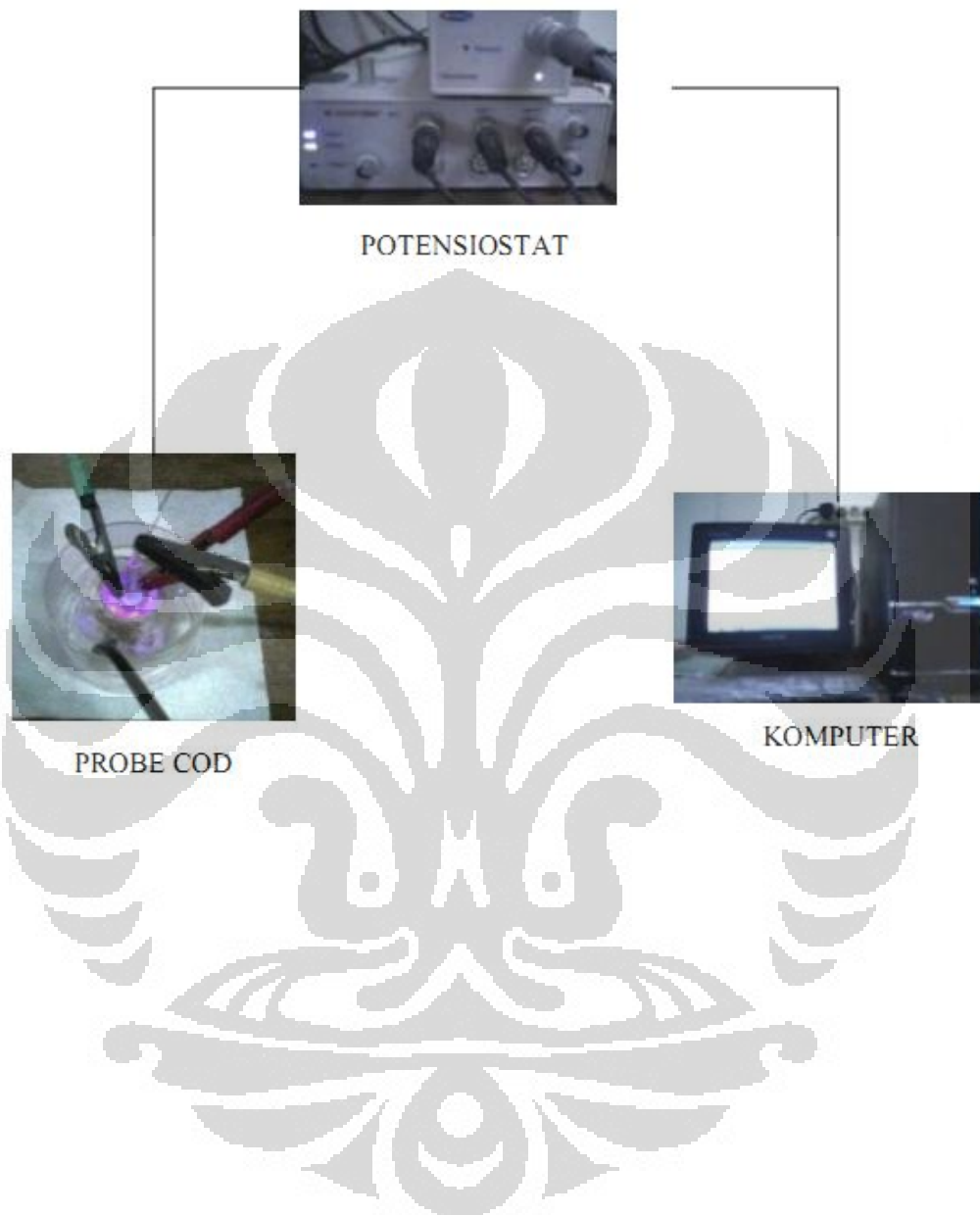


Lampiran 1 Diagram alir penelitian

Lampiran 2 Diagram Alir Pembuatan Lapis Tipis TiO₂

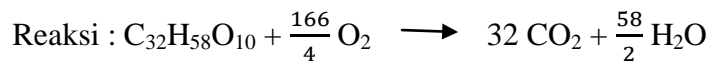
Lampiran 3 Preparasi Probe COD



Lampiran 4 Skema Pengukuran COD Fotoelektrokatalisis

Lampiran 5 Contoh perhitungan nilai teoritis senyawa surfaktan dalam contoh limbah cair

Perhitungan dilakukan dengan asumsi bahwa semua senyawa surfaktan dalam contoh limbah adalah Triton X-100



$$\text{Konsentrasi } C_{32}H_{58}O_{10} = 1 \text{ mg.L}^{-1}$$

$$= \frac{1 \text{ mg/L}}{602 \text{ mg/mmol}}$$

$$= \frac{1}{602} \text{ mmol.L}^{-1}$$

$$\text{Konsentrasi } O_2 = \frac{166}{4} \times \frac{1}{602} \text{ mmol.L}^{-1}$$

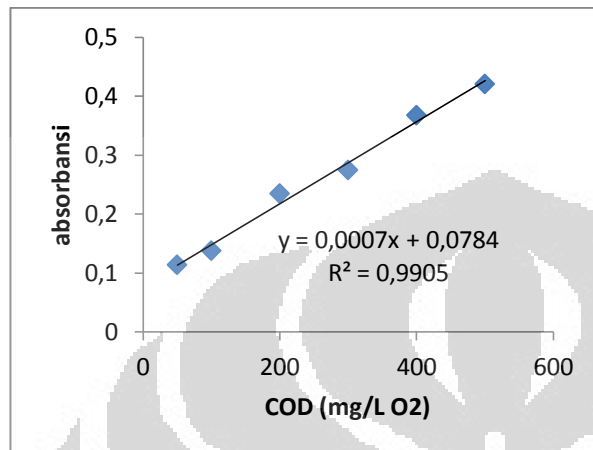
$$= 0,0684 \text{ mmol.L}^{-1} \times 32 \text{ mg.mmol}^{-1}$$

$$= 2,206 \text{ mg.L}^{-1}$$

$$\text{Nilai COD} = \text{konsentrasi } O_2 = 2,206 \text{ mg.L}^{-1}$$

Lampiran 7. Data Pengukuran COD Metode Konvensional “Closed Reluks Colorimetry Method”

Kurva Kalibrasi



COD (mg/L O₂)	Absorbansi
50	0.114
100	0.138
200	0.235
300	0.275
400	0.368
500	0.421

Hasil pengukuran sampel lingkungan

Sampel Lingkungan	Absorbansi	COD (mg/L O₂)
Danau PNJ	0,111	46,76