

**PENGEMBANGAN SENSOR CHEMICAL OXYGEN DEMAND  
(COD) BERBASIS FOTOELEKTROKATALISIS :  
EVALUASI RESPON TERHADAP BEBERAPA SURFAKTAN**

**Muhamad Basit Febrian**

**0304030316**



**UNIVERSITAS INDONESIA**

**FAKULTAS MATEMATIKA DAN ILMU PENGETAHUAN ALAM**

**DEPARTEMEN KIMIA**

**DEPOK**

**2008**

**PENGEMBANGAN SENSOR CHEMICAL OXYGEN DEMAND  
(COD) BERBASIS FOTOELEKTROKATALISIS :  
EVALUASI RESPON TERHADAP BEBERAPA SURFAKTAN**

**Skripsi diajukan sebagai salah satu syarat  
untuk memperoleh gelar Sarjana Sains**

**Oleh:**

**Muhamad Basit Febrian**

**0304030316**



**Depok**

**2008**

SKRIPSI : Pengembangan Sensor COD Berbasis  
Fotoelektrokatalisis : Evaluasi Respon Terhadap  
Beberapa Surfaktan

NAMA : Muhamad Basit Febrian

NPM : 0304030316

SKRIPSI INI TELAH DIPERIKSA DAN DISETUJUI

DEPOK, Juli 2008



Dr. Jarnuzi Gunlazuardi

Pembimbing

Tanggal lulus Ujian Sidang Sarjana : .....

Penguji I : Prof. Dr. Soleh Kosela, Msc.....

Penguji II : Dr. Asep Saefumillah.....

Penguji III : Dr. Ivandini Tribidasari.....

## KATA PENGANTAR

Alhamdulillah, puji syukur penulis persembahkan kepada Allah SWT karena atas rahmat, kasih sayang dan petunjuk-Nya penulis dapat menyelesaikan penelitian dan penulisan skripsi ini sesuai waktu yang ditargetkan. Salawat serta salam semoga senantiasa terlimpahkan kepada Rasulullah Muhammad SAW yang benar-benar merupakan suri tauladan bagi semesta alam.

Rasa terimakasih yang begitu dalam penulis ucapkan kepada orang-orang tercinta yang sangat berarti bagi penulis:

1. kepada kedua orang tua dan saudara-saudara penulis yang telah berkorban begitu besar serta selalu memberikan semangat dan doa pada penulis
2. kepada Bpk. Dr. Jarnuzi Gunlazuardi selaku pembimbing yang telah begitu banyak memberikan bantuan, bimbingan dan dorongan semangat yang sangat berarti bagi penulis
3. kepada Bapak M. Nurdin sebagai instruktur dan rekan kerja atas seluruh bantuan moral dan material selama proses penelitian dan penulisan skripsi
4. kepada Bpk. Dr. Ridla Bakri selaku ketua Departemen Kimia FMIPA UI dan Ibu Dra. Tresye Utari, M.Si. selaku koordinator penelitian yang telah memberikan kesempatan dan bantuan dalam penelitian

5. kepada seluruh dosen Departemen Kimia FMIPA UI yang tidak hanya memberikan begitu banyak ilmu yang bermanfaat, tetapi juga telah menjadi sumber inspirasi yang berarti bagi penulis
6. kepada seluruh rekan-rekan seperjuangan Kimia 2004 yang mudah-mudahan selalu bersama dalam gembira dan duka
7. kepada para sahabat dan saudara sejati di semua tempat, yang terus memberikan masukan dan doa yang sangat bermanfaat bagi penulis
8. kepada kakak-kakak angkatan 2003 dan 2002 yang memberikan motivasi dan harapan.
9. kepada semua pihak yang tidak bisa disebutkan namanya yang telah membantu dan memberikan dukungan serta semangat kepada penulis.

Akhirnya, penulis berharap semoga skripsi ini dapat bermanfaat bagi semua pihak, amin.

Penulis

2008

## ABSTRAK

Air merupakan kebutuhan vital bagi kehidupan dan perlu dijaga kualitasnya. Sejalan dengan itu, monitoring kualitas air untuk berbagai peruntukan merupakan langkah penting dan strategis. Salah satu parameter penting kualitas air adalah nilai COD (*Chemical Oxygen Demand*). Nilai COD menggambarkan seberapa besar air telah tercemar oleh pengotor, khususnya pengotor berupa zat organik. Metoda konvensional penentuan nilai COD yang populer adalah metoda dikromat, dimana dalam penentuannya menggunakan oksidator kimiawi berupa kalium bikromat, asam sulfat, dan senyawa merkuri sebagai katalis. Kepedulian akan proses yang ramah lingkungan dan kebutuhan cara praktis dan “real time”, yang memungkinkan otomatisasi, telah mendorong para peneliti mempertanyakan penggunaan metoda ini. Penelitian ini merupakan bagian dari rangkaian penelitian pengembangan metoda baru cara penentuan nilai COD berbasis fotoelektrokatalisis. Secara khusus akan dilaporkan evaluasi respon sensor COD yang dikembangkan terhadap berbagai jenis surfaktan dalam air., Sensor COD yang disusun adalah berupa  $\text{TiO}_2$  yang diimmobilisasi pada kaca berlapis *Indium Tin Oxide* (ITO), dioperasikan sebagai elektroda kerja dalam sel fotoelektrokatalisis. Dengan melakukan pengukuran arus cahaya dalam sel fotoelektrokimia yang disinari lampu UV pada suatu selang waktu tertentu, akan didapatkan respon arus cahaya (*photocurrent*) yang dapat dikonversi menjadi muatan [ $Q = \int i dt$ ;  $i$ : *photocurrent*;  $t$ : waktu (detik)], dan

merupakan representasi reaksi oksidasi surfaktan dalam air yang diperiksa. Dari pengukuran yang telah dilakukan terhadap tiga jenis surfaktan (anionik, kationik dan nonionik), didapatkan hubungan yang linier antara konsentrasi surfaktan terhadap nilai muatan [ $Q=nFCV$ ; n:jumlah elektron; F: bilangan Faraday; C: konsentrasi zat; V:volume aktif]. Respon *photocurrent* cenderung akan turun pada kondisi pH asam. Perbandingan hasil pengukuran COD dengan metoda konvensional (metoda dikromat) dan metoda berbasis fotoelektrokatalisis yang dikembangkan, terhadap contoh air yang sama, memberikan nilai yang tidak berbeda secara signifikan.

Keyword : surfaktan, fotoelektrokatalisis, *initial photocurrent*, *photocurrent*, muatan, hukum Faraday

xii + 91 hlm.; gbr.; tab.; lamp.;

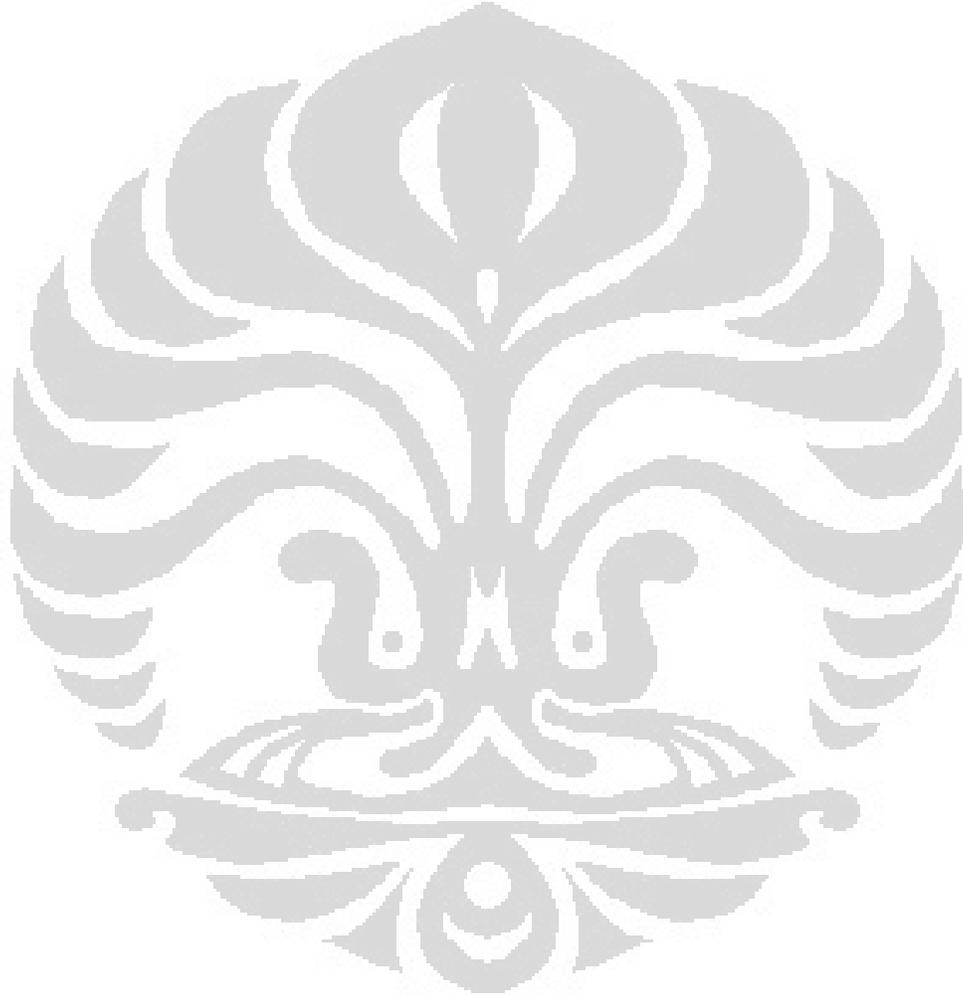
bibliografi : 33 (1987-2008)

## DAFTAR ISI

	Halaman
KATA PENGANTAR.....	i
ABSTRAK.....	iii
DAFTAR ISI.....	v
DAFTAR GAMBAR.....	ix
DAFTAR TABEL.....	xi
DAFTAR LAMPIRAN.....	xii
BAB I. PENDAHULUAN.....	1
1.1 Latar Belakang Masalah.....	1
1.2 Perumusan Masalah.....	5
1.3 Tujuan Penelitian.....	5
BAB II. TINJAUAN PUSTAKA.....	6
2.1 Semikonduktor.....	6
2.2 Semikonduktor TiO <sub>2</sub> .....	8
2.3 Mekanisme reaksi fotokatalitik semikonduktor TiO <sub>2</sub> .....	10
2.4 Mekanisme degradasi fotokatalitik senyawa organik dalam air.....	12
2.5 Preparasi fotokatalis TiO <sub>2</sub> .....	13
2.6 Foelektrokatalisis.....	15
2.7 Foelektrokatalisis pada senyawa organik.....	16

2.8 Chemical Oxygen Demand (COD).....	18
2.9 Metode fotoelektrokatalisis untuk penentuan COD.....	19
2.10 Linear Alkilbenzen Sulfonat (LAS).....	21
2.10.1 Sifat-sifat LAS.....	21
2.10.2 Mekanisme Degradasi LAS.....	23
2.11 Sodium Dodesil Sulfat (SDS).....	25
2.12 HDTMA-Br.....	26
2.12.1 Sifat-sifat HDTMA-Br.....	26
2.12.2 Mekanisme Degradasi SDS dan HDTMA-Br.....	27
2.13 Triton X-100.....	29
2.13.1 Sifat-sifat triton X-100.....	29
2.13.2 Mekanisme Degradasi Triton X-100.....	30
BAB III. METODE PENELITIAN.....	32
3.1 Bahan .....	32
3.2 Peralatan.....	33
3.3 Prosedur Kerja.....	33
3.3.1 Sintesis Koloid TiO <sub>2</sub> metode sol-gel.....	33
3.3.2 Immobilisasi TiO <sub>2</sub> pada substrat.....	33
3.3.3 Pembuatan reaktor UV.....	34
3.3.4 Pembuatan probe COD.....	35
3.3.5 Pembuatan Larutan Uji.....	36
3.3.6 Pengukuran dengan voltammetri.....	38
3.3.7 Penentuan COD dengan metode standard.....	40

BAB IV. HASIL DAN PEMBAHASAN.....	41
4.1 Preparasi Lapis Tipis TiO <sub>2</sub> .....	41
4.2 Pendekatan Konseptual.....	45
4.3 Respon Fotoelektrokimia Berbagai Surfaktan Pada Pengukuran Dengan Sensor COD.....	47
4.3.1 Respon Fotoelektrokimia Pada Surfaktan Golongan Anionik.....	49
4.3.2 Respon Fotoelektrokimia Pada Surfaktan Golongan Kationik.....	55
4.3.3 Respon Fotoelektrokimia Pada Surfaktan Golongan Nonionik.....	57
4.3.4 Respon Sensor COD terhadap Seluruh Surfaktan, Tinjauan Hubungan Konsentrasi Ekuivalen terhadap muatan	60
4.3.5 Respon Sensor COD Terhadap Campuran Surfaktan.	63
4.4 Pengaruh pH Terhadap Proses Fotoelektrokatalisis Surfaktan.....	32
4.5 Pengaruh Scan Rate Terhadap Hasil Pengukuran Respon Fotoelektrokimia.....	37
4.6 Hasil Pengujian Perbandingan Pengukuran COD dengan Metode Standar dan Metode Fotoelektrokatalisis.....	39
BAB V. KESIMPULAN DAN SARAN.....	75
DAFTAR PUSTAKA.....	77



## DAFTAR GAMBAR

Gambar	Halaman
2.1 Energi pita beberapa fotokatalis umum.....	8
2.2 Tiga bentuk kristal TiO <sub>2</sub> .....	9
2.3 Tahapan pelapisan pada metode <i>dip coating</i> .....	15
2.4 Mekanisme degradasi LAS.....	25
2.5 Mineralisasi rantai alkil SDS dan HDTMA-Br.....	29
2.6 Mekanisme degradasi <i>nonylphenol polyetoxylate</i> .....	31
3.1 Reaktor UV.....	34
3.2 Probe COD sensor.....	36
4.1 Proses fotoelektrokatalisis yang terjadi pada TiO <sub>2</sub> /ITO.....	46
4.2 Respon Arus Photocurrent pada LAS.....	50
4.3 (A) Kecenderungan Kenaikan Iph Seiring Kenaikan Konsentrasi, (B) Linearitas Iph terhadap Konsentrasi.....	51
4.4 (A) Kecenderungan Kenaikan Q Seiring Kenaikan Konsentrasi, (B) Linearitas Q terhadap Konsentrasi.....	51
4.5 Respon Arus Photocurrent pada SLS.....	53
4.6 Linearitas Iph terhadap Konsentrasi Pada SLS.....	54
4.7 Respon Arus <i>Photocurrent</i> Pada HDTMA-Br.....	55
4.8 Tren dan Linearitas dari Iph terhadap Perubahan Konsentrasi pada HDTMA-Br.....	56

4.9 Tren dan Linearitas Dari Muatan terhadap Perubahan Konsentrasi pada HDTMA-Br.....	57
4.10 Respon Fotoelektrokimia Pada triton X-100.....	58
4.11 Trend Kenaikan Iph Terhadap Kenaikan Konsentrasi dan Hubungan Linearnya.....	59
4.12 Trend Kenaikan Q Terhadap Kenaikan Konsentrasi dan Hubungan Linearnya.....	60
4.13 Hubungan antara konsentrasi ekivalen dengan muatan untuk berbagai Surfaktan.....	61
4.14 Respon <i>photocurrent</i> campuran beberapa surfaktan.....	64
4.15 Respon <i>photocurrent</i> campuran beberapa surfaktan, setelah dilakukan pengolahan data.....	66
4.16 Respon Fotoelektrokimia dengan pengaruh pH.....	67
4.17 Grafik Respon <i>Photocurrent</i> dengan Variasi Scan Rate, Larutan uji KHP 30 uM .....	70
4.18 Respon fotoelektrokimia pada berbagai scan rate dan waktu iradiasi..	71
4.19 Penurunan Iph seiring kenaikan potensial mula fotoelektrokatalisis.....	72

## DAFTAR TABEL

Tabel	Halaman
4.1 ukuran kristal $\text{TiO}_2$ yang terbentuk melalui metode sol-gel.....	43
4.2 Nilai Hambatan Pada Elektroda Kerja .....	43
4.3 Kenaikan berat substrat setelah dilapisi $\text{TiO}_2$ .....	44
4.4 Tabulasi Respon Photocurrent dari LAS.....	51
4.5 Perbandingan hasil analisis COD antara metode standar dan metode Fotoelektrokatalisis.....	74

## DAFTAR LAMPIRAN

	Halaman
Lampiran 1. Bagan Penelitian.....	77
Lampiran 2. Respon fotoelektrokimia.....	80
Lampiran 3. cara perhitungan muatan.....	85
Lampiran 4. Penentuan Volume Aktif ( $V_a$ ) untuk perhitungan nilai COD...86	86
Lampiran 5. Pengukuran COD.....	80
Lampiran 6. Perhitungan nilai t untuk uji signifikansi perbedaan hasil perhitungan COD dengan dua metode.....	89
Lampiran 7. Dokumentasi.....	91

# BAB I

## PENDAHULUAN

### 1.1 Latar Belakang Masalah

Air adalah kebutuhan dasar bagi kehidupan di muka bumi, tak terkecuali bagi manusia. Setiap penggunaan air untuk suatu kebutuhan, diperlukan syarat-syarat kualitas air sesuai peruntukannya. Salah satu syarat yang penting adalah ukuran banyaknya zat organik yang terdapat dalam air. Oleh karena itu penentuan zat organik dalam air menjadi salah satu parameter penting dalam penentuan kualitas air.

Banyaknya zat organik dalam air menjadi salah satu ukuran seberapa jauh tingkat pencemaran pada suatu perairan. Penentuan kandungan zat organik dalam air biasanya dilakukan dengan mengukur kebutuhan oksigen dalam air untuk mendegradasi zat organik, baik dengan bantuan mikroorganisme, zat kimia dan cara lainnya. Saat ini telah ada dua metode standar dalam pengukuran kebutuhan oksigen di air, yaitu *biological oxygen demand* (BOD) dan *chemical oxygen demand* (COD). Kedua metode tersebut berhubungan dengan kebutuhan oksigen untuk mendegradasi zat organik yang ada pada contoh air. Pada metoda BOD digunakan proses oksidasi melalui bantuan mikroorganisme. Sedangkan pada metoda COD, proses oksidasi zat organik dalam sampel menggunakan pereaksi kimia, seperti dikromat, sebagai oksidatornya.

Metode COD lebih akurat dan lebih cepat daripada metode BOD. Karena itu metode COD dijadikan metode standar untuk menentukan kebutuhan oksigen dalam pengujian polutan organik di berbagai negara. Berdasarkan oksidator kimiawi yang digunakan, COD terbagi menjadi metode dikromat dan metode permanganat. Metode dikromat lebih akurat dan *reproducible* karena daya oksidasinya yang kuat, sehingga metode ini telah dijadikan metode standard oleh APHA (*American Public Health Association*) dan EPA (*Environmental Protection Agency*). Namun metode COD, dengan oksidator dikromat masih memiliki berbagai kekurangan seperti kondisi eksperimen yang membahayakan (suhu tinggi dan  $H_2SO_4$ ), menggunakan pereaksi dengan toksisitas tinggi (Hg(II) dan Cr(VI)) pereaksi yang mahal ( $Ag_2SO_4$ ) dan sulit diautomatisasi.<sup>1,2</sup>

Beberapa penemuan untuk mengatasi berbagai kekurangan metode bikromat untuk menentukan nilai COD telah dilakukan. Ada dua jenis usaha yang dilakukan, yakni optimalisasi metode konvensional dan pembuatan metode baru melalui proses oksidasi elektrokatalitik dari zat organik, yaitu melakukan pengujian COD secara elektrokimia. Sebuah perusahaan instrument di Jerman, LAR GmbH, telah membuat instrument COD secara elektrokimia menggunakan anoda  $PbO_2$ . Tetapi hasil pengukuran yang diperoleh berbeda dengan metode konvensional, sehingga memunculkan istilah baru yaitu *Electrochemical Oxygen Demand*. Meskipun telah digunakan, metode ini masih dipertanyakan untuk dijadikan sebagai metode standard.<sup>1,2,3</sup>

Metode terbaru secara elektrokimia dikembangkan oleh Karube, dkk.<sup>4</sup>, dimana mereka menguji beberapa senyawa organik yang sangat mudah dioksidasi, seperti karbohidrat dan asam amino, menggunakan sel elektrokimia dengan anoda tembaga yang dilapisi tembaga oksida, tetapi hasilnya kurang memadai dibanding metode standard. Rossaler-Fromme<sup>5</sup> menggunakan elektroda AgO dan CuO yang dicampur dengan karbon pasta, tetapi senyawa organik yang dapat dioksidasi dengan elektroda ini sangat terbatas. Ada beberapa masalah yang dihadapi bila pendekatan elektrokimia konvensional dilakukan yaitu ;

1. adanya air dapat mengganggu sinyal hasil oksidasi senyawa organik, karena sinyal oksidasi air cukup besar dan menutupi sinyal oksidasi senyawa organik.
2. hampir tidak mungkin untuk menggunakan elektroda inert yang normal untuk memperoleh nilai COD
3. daya oksidasi elektroda dibatasi oleh daya oksidasi elektrokatalis.

Selanjutnya, Karube melaporkan metode COD baru, yang berbasis pada oksidasi fotokatalitik. Dalam metoda yang diusulkan ini,  $\text{TiO}_2$  digunakan sebagai fotokatalis menggantikan oksidator konvensional Cr(VI). Konsentrasi oksigen disekitar permukaan elektroda yang menurun, akibat reaksi oksidasi fotokatalitik, diamati sebagai signal analitik melalui sensor oksigen. Signal (berupa arus) dari sensor oksigen 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

metoda ini masih menyisakan persoalan, yaitu total zat organik yang terdegradasi masih rendah, sensitivitas keseluruhan yang rendah karena perubahan konsentrasi oksigen yang kecil selama degradasi dan keterbatasan akibat kelarutan yang oksigen yang kecil dalam air.

Jiang, dkk. (2004) mengembangkan metode analisis COD yang berbasis pada elektrofotokatalisis yang disebut PECOD (Photoelectrochemical Oxygen Demand).<sup>3</sup> Pada penelitiannya, Jiang menggunakan elektroda kerja berupa lapis tipis TiO<sub>2</sub> pada substrat ITO *conducting glass*. Pengukurannya menggunakan metode Linear Sweep Voltammetry. Berbeda dengan Karube yang menghubungkan nilai arus dari sensor oksigen dengan nilai COD, Jiang menggunakan rumus Faraday yang menyatakan hubungan antara muatan dengan konsentrasi zat. Dengan mengetahui muatan, konsentrasi oksigen yang dibutuhkan dalam reaksi oksidasi senyawa organik dalam air dapat diketahui.. Namun metoda inipun masih memiliki daerah kelinieran yang rendah yaitu 0-100 mg/L O<sub>2</sub>.

Supriono<sup>18</sup>, Nurdin<sup>28</sup> mengembangkan metode baru penentuan COD berbasis sistem fotoelektrokatalisis menggunakan anoda lapis tipis TiO<sub>2</sub> yang mirip dengan yang dilaporkan Jiang, dkk. di atas. Kemiripan itu terletak pada prinsip kerja alat dan pengukuran. Sedangkan perbedaannya terletak pada teknis konfigurasi sel fotoelektrokimia dan arah sumber foton. Hasil penelitian ini cukup menjanjikan dengan respon linier COD 0-200 mg/L O<sub>2</sub>, lebih tinggi 100 mg/L O<sub>2</sub> dibanding penelitian Jiang, dkk. Keunggulan lainnya adalah

desain yang sederhana dan mudah dioperasikan. Namun hasil penelitian ini baru teruji pada beberapa zat seperti glukosa, KHP, dan metanol.

## **1.2 Perumusan Masalah**

Proses degradasi senyawa organik pada sistem fotoelektrokatalisis sebagian besar terjadi pada permukaan katalis  $\text{TiO}_2$ . pada penelitian yang telah dilakukan oleh Dianlu Jiang (2004), Supriyono (2004), dan M. Nurdin (2008), zat organik yang telah diujikan hanya terbatas pada beberapa zat, seperti KHP, metanol dan glukosa. 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

## **1.3 Tujuan Penelitian**

1. Mempelajari pembuatan lapis tipis  $\text{TiO}_2$  diatas lapis tipis ITO (Indium Tin Oxide) pada substrat glass dan penggunaannya sebagai sensor COD
2. Mempelajari karakteristik keluaran sensor COD yang dikembangkan terhadap keberadaan zat organik uji, berupa surfaktan, dalam contoh air.
3. Mendapatkan kondisi optimum untuk mendapatkan hubungan linier antara keluaran sensor dengan konsentrasi zat organik yang diuji pada berbagai kondidi percobaan.

## BAB II

### TINJAUAN PUSTAKA

#### 2.1 Semikonduktor

Semikonduktor adalah bahan yang memiliki energi celah ( $E_g$ ) antara 0.5-5.0 eV. Bahan dengan energi celah di atas kisaran energi celah semikonduktor adalah bahan isolator.<sup>6</sup> Pada bahan logam yang kebanyakan adalah logam, tingkat energinya kontinu, sehingga elektron yang dieksitasi oleh cahaya akan mengalami de-eksitasi dengan mudah. Hal ini menjadikan umur pasangan *electron-hole* sangat pendek sehingga fenomena ini tidak dapat dimanfaatkan. Keberadaan band gap pada semikonduktor mencegah penggabungan kembali elektron-hole sehingga waktu hidup pasangan electron-hole menjadi lebih panjang untuk melakukan transfer electron antarmuka.<sup>7</sup>

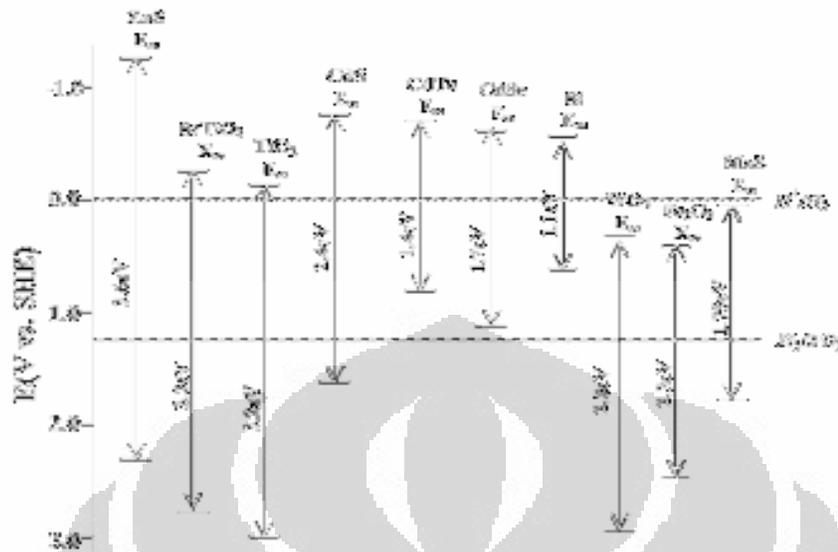
Semikonduktor dapat menyerap cahaya yang memiliki energi lebih besar dari band gapnya ( $E_g$ ), dan akan menghasilkan fotoelektron dan *photohole*. Keduanya dapat dikelola untuk menjalankan reaksi redoks. Secara termodinamika, tingkat energi pada sisi pita konduksi merupakan ukuran kekuatan reduksi dari electron, sedangkan energi pada sisi pita

valensi menunjukkan kekuatan hole untuk melakukan oksidasi. Makin negative nilai potensial sisi valensi makin besar daya oksidasi hole.<sup>8</sup>

Gambar 2.1, memperlihatkan energi gap beberapa semikonduktor dan korelasinya dengan potensial redoks, yang memberikan gambaran wilayah reaksi fotokatalisis yang dapat diakomodirnya. Pada prinsipnya semuanya dapat digunakan untuk rekasi 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 terkonsumsi (biasanya dinyatakan dalam % berat produk).
5. Kemudahan diregenerasi, yaitu proses mengembalikan aktivitas dan selektivitas katalis seperti semula.



Gambar 2.1 Energi pita beberapa fotokatalis umum

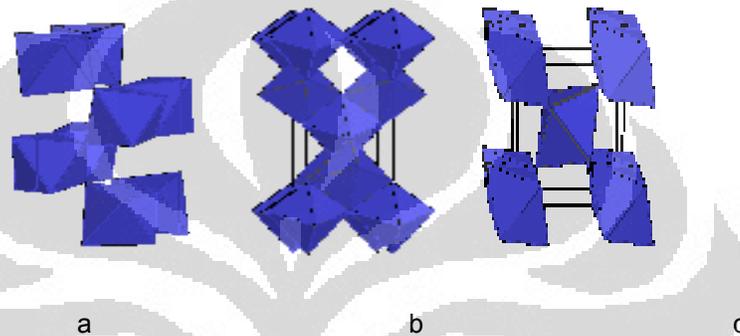
TiO<sub>2</sub> merupakan katalis yang banyak dipilih untuk proses fotokatalitik karena memenuhi beberapa kriteria katalis yang baik diatas, yaitu;

1. Inert secara biologi dan kimia
2. Stabil terhadap korosi akibat foton dan reaksi kimia
3. Mempunyai daya oksidasi tinggi (E=3.1 V vs SHE)
4. Tidak beracun
5. Harga relative murah

## 2.2 Semikonduktor TiO<sub>2</sub>

TiO<sub>2</sub> mempunyai 3 macam struktur kristal, yaitu anatase, rutil dan brookite. TiO<sub>2</sub> jenis anatase lebih fotoaktif daripada jenis rutil karena luas permukaan anatase lebih besar dari 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.<sup>3</sup> 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 cahaya dengan panjang gelombang 413 nm.



Gambar 2.2. Tiga bentuk kristal  $\text{TiO}_2$ : a. Brookite, b. Anatase, c. Rutile

Diagram energi pita konduksi dan pita valensi menunjukkan energi minimum yang dibutuhkan agar terjadi konduktivitas listrik di mana electron terlempar ke pita konduksi dan menyisakan hole pada pita valensi. Energi pita valensi untuk anatase dan rutil hampir mirip, yaitu sangat rendah dalam diagram energi. Hal ini menandakan kedua struktur tersebut dapat menghasilkan hole dengan daya oksidasi yang besar. Adanya hole dapat menyebabkan terjadinya reaksi oksidasi apabila hole ini mencapai permukaan karena hole merupakan oksidator yang kuat. Hole yang bereaksi dengan air atau gugus hidroksil dapat menghasilkan radikal hidroksil ( $\bullet\text{OH}$ ), radikal hidroksil juga berperan sebagai oksidator kuat. Adanya hole ini dapat mengoksidasi sebagian besar zat organik.

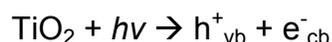
Energi pita konduksi untuk rutil nilainya mendekati potensial yang diperlukan untuk mereduksi air menjadi gas hydrogen secara elektrolisis, tetapi anatase memiliki tingkat energi konduksi yang lebih tinggi, sehingga electron konduksinya mampu mereduksi molekul oksigen ( $O_2$ ) menjadi superoksida ( $\cdot O_2$ ) secara elektrolisis. Superoksida memiliki sifat yang mirip dengan radikal hidroksil dalam mendegradasi material organik.<sup>9</sup>

### 2.3. Mekanisme reaksi fotokatalitik semikonduktor $TiO_2$

Sifat-sifat yang dimiliki oleh semikonduktor  $TiO_2$ , memungkinkannya menjadi sebuah fotokatalis. Fotokatalis adalah katalis yang bekerja dengan bantuan sinar (foto). Dalam hal ini, semikonduktor  $TiO_2$  merupakan fotokatalis yang menyerap energi foton pada daerah UV. Fotokatalis  $TiO_2$  ini tergolong sebagai fotokatalis heterogen karena fasa dari katalis berbeda fasa dengan substratnya.

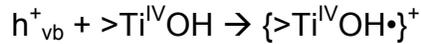
Jika suatu semikonduktor yang menyerap energi yang sesuai atau lebih besar dari energi band gap, maka elektron-elektron pada pita valensi ( $V_b$ ) akan tereksitasi menuju ke pita konduksi ( $C_b$ ). Hole akan terbentuk pada  $V_b$  yang ditinggalkan elektron. Hal ini merupakan tahap awal yang menyebabkan berlangsungnya reaksi fotokatalitik. Secara keseluruhan, reaksi fotokatalitik dapat dibagi menjadi empat tahap;<sup>10</sup>

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



## II Penangkapan pembawa muatan

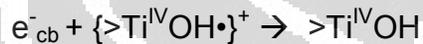
Hole pada pita valensi terjebak dalam gugus titanol



Elektron pada pita konduksi terjebak pada permukaan metastabil

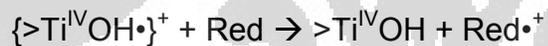


## III Rekombinasi pembawa muatan disertai pembebasan energi dalam bentuk panas



## IV Transfer muatan antarmuka

Reaksi oksidasi oleh hole pada pita valensi



Reaksi reduksi oleh elektron pada pita konduksi



Keterangan:

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

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

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

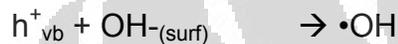
$\{>Ti^{IV}OH\cdot\}^+$  : hole yang terjebak di permukaan

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

Red : reduktor, donor elektron

Oks : oksidator, akseptor elektron

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



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



Hole merupakan oksidator yang sangat kuat (+1.0 sampai +3.1 vs NHE) sehingga mampu mengoksidasi senyawa-senyawa organik secara langsung. Radikal hidroksil merupakan oksidator yang cukup kuat dan sangat reaktif dalam menyerang senyawa-senyawa organik, sehingga senyawa organik dapat terdegradasi menjadi  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_3$  dan ion-ion halida bagi senyawa dengan kandungan atom-atom halida.<sup>11</sup>

## 2.4 Mekanisme degradasi fotokatalitik senyawa organik dalam air

Senyawa organik dalam air, dapat terdegradasi baik melalui mekanisme langsung oleh hole maupun secara tak langsung oleh radikal

hidroksil. Reaksi yang terjadi merupakan reaksi berantai, sehingga zat organik terdegradasi sempurna menjadi CO<sub>2</sub> dan H<sub>2</sub>O.

Mekanisme yang terjadi adalah;

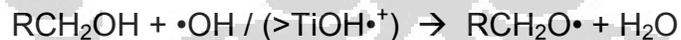
Reaksi Inisiasi



Reaksi Propagasi



Pembentukan CO<sub>2</sub>



## 2.5 Preparasi fotokatalis TiO<sub>2</sub>

Aktivitas fotokatalitik dari TiO<sub>2</sub> tidak terlepas dari struktur kristalinya. Dalam hal ini teknik preparasi mempunyai peranan penting dalam menentukan jenis kristal yang akan dihasilkan, ukuran dan keseragaman dari

lapis tipis TiO<sub>2</sub> yang dibuat. Adapun metode yang dapat digunakan untuk membuat koloid TiO<sub>2</sub> di antaranya;<sup>3</sup>

1. Kondensasi gas inert
2. Sintesis nyala dengan oksidasi TiCl<sub>4</sub>
3. Sintesis oksidasi hidrotermal dari logam Ti
4. Metode sol-gel

Metode sol-gel adalah metode pengendapan hidrolitik dari titanium alkoksida atau garam titanium. Metode ini banyak digunakan karena peralatan yang dibutuhkan cukup sederhana, biayanya murah dan mudah untuk merubah sifat fisik dari TiO<sub>2</sub> yang diimmobilisasi.

Immobilisasi TiO<sub>2</sub> dapat dilakukan pada berbagai macam substrat, yang secara garis besar terbagi menjadi substrat konduktif dan non-konduktif. Substrat konduktif seperti gelas / silica tidak dapat digunakan untuk kepentingan elektrokimia karena dibutuhkan penghantar electron / hole dari lapisan TiO<sub>2</sub>. Dari berbagai substrat konduktif harus dipikirkan substrat yang memiliki arus background yang rendah dan komplikasi yang sedikit. Lapisan ITO pada gelas silica tampaknya menjadi pilihan yang baik karena memiliki over potensial yang tinggi terhadap oksidasi / reduksi air dan reduksi oksigen serta menghasilkan arus yang dapat diabaikan dari proses elektrokimia murni.

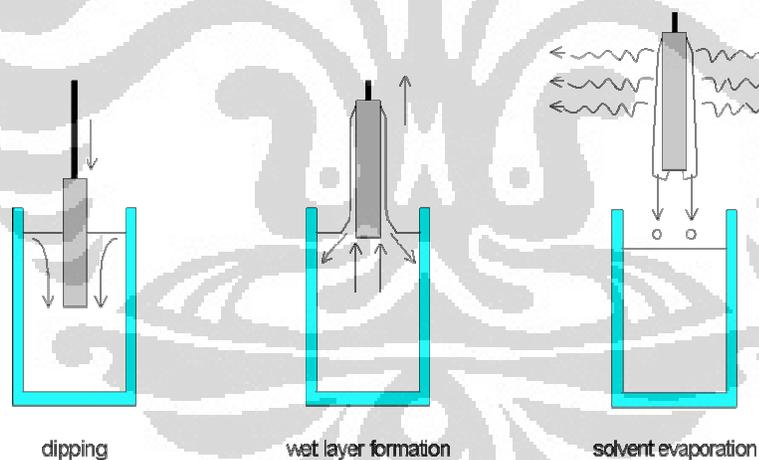
Ada beberapa cara untuk melapiskan TiO<sub>2</sub> pada substrat diantaranya

.12

1. Dip Coating

2. Spin Coating
3. Screen Printing
4. Spray Coating
5. Flow Coating
6. Capillary coating
7. Roll Coating
8. Chemical Coating
9. Drying and Curing

Metode dip coating cocok untuk membuat lapis tipis  $\text{TiO}_2$ . Metoda ini dilakukan dengan mencelup substrat ke dalam koloid  $\text{TiO}_2$ . Metode ini bahkan mampu menghasilkan lapis tipis  $\text{TiO}_2$  dalam ukuran nanometer.



Gambar 2.3 Tahapan pelapisan pada metode *dip coating*

## 2.6 Foelektrokatalisis

Foelektrokatalisis merupakan proses reaksi katalisis dengan bantuan foton dan tegangan electron. Mekanisme foelektrokatalisis tidak berbeda

dari fotokatalisis biasa tetapi dengan penambahan variable elektrik, dapat teramati hubungan reaksi fotokatalitik dengan arus yang muncul.

Dalam suatu sistem fotokatalis  $\text{TiO}_2$ , photohole yang dibangkitkan apabila mencapai permukaan dapat menjadi oksidator yang sangat kuat (+3.1 V). Secara termodinamika, berbagai senyawa organik dapat dioksidasi oleh photohole tersebut, demikian pula dengan air. Dengan luas permukaan yang ada, lapis tipis  $\text{TiO}_2$  dapat mengoksidasi air dan senyawa organik secara bersamaan.

Adanya tegangan dengan bias potensial positif yang diberikan pada sistem fotokatalis, membuat electron-elektron hasil oksidasi senyawa organik ditangkap oleh elektroda kerja dan mengalir kembali ke counter electrode melalui rangkaian eksternal. Tegangan kerja yang tepat dapat memicu terjadinya oksidasi zat organik dan air pada elektroda kerja yang mengandung  $\text{TiO}_2$ . Electron-elektron yang dihasilkan akan melewati rangkaian sel menuju potensiometer dan dapat ditentukan kuat atau rapat arusnya. Arus yang dihasilkan melalui proses fotokatalitik disebut photocurrent. Arus ini merupakan sinyal analitis karena merupakan ukuran langsung oksidasi senyawa-senyawa organik.<sup>1,2, 13</sup>

## **2.7 Fotoelektrokatalisis pada senyawa organik**

Berdasarkan absorpsivitas senyawa organik dan proses adsorpsi yang terjadi pada permukaan  $\text{TiO}_2$  maka senyawa organik dikelompokkan menjadi

dua,<sup>3</sup> yaitu : (1) Adsorbat lemah seperti glukosa, methanol dan fenol, (2) adsorbat kuat seperti KHP, asam oksalat, asam salisilat dan asam malonat.

Adsorbat lemah adalah zat organik yang tertahan lemah pada permukaan  $\text{TiO}_2$ . Dalam sel fotokimia, adsorbat lemah akan memberikan evolusi photocurrent naik secara linier dengan perubahan potensial sebelum mendatar pada nilai photocurrent jenuhnya. Pada daerah kenaikan, seluruh reaksi fotokatalitik dikontrol oleh perpindahan electron ke lapisan. Degradasi fotokatalitik ini terjadi melalui mekanisme transfer elektron outer sphere. Pada potensial di mana photocurrent telah jenuh, maka seluruh reaksi fotokatalitik dikontrol oleh laju penangkapan photohole pada antarmuka.

Adsorbat lemah biasanya adalah penangkap hidroksil yang bagus. Contoh dari adsorbat lemah adalah alkohol dan karbohidrat, keduanya mewakili senyawa organik penting yang terdapat dalam air limbah.

Adsorbat kuat memiliki interaksi yang kuat dengan permukaan  $\text{TiO}_2$  dan cenderung membentuk kompleks permukaan sehingga degradasi fotokatalitik berlangsung melalui transfer elektron *inner sphere*. Pada kelompok adsorbat kuat ini, jika konsentrasi substrat naik maka photocurrent juga naik secara linier, yang menunjukkan bahwa KHP telah dioksidasi secara fotokatalitik oleh permukaan elektroda. Pada konsentrasi tinggi, photocurrent mencapai maksimum dan kemudian turun. Hal ini berkaitan dengan laju penangkapan photohole pada permukaan senyawa menurun, kemungkinan diakibatkan oleh akumulasi molekul KHP atau intermedietnya pada permukaan  $\text{TiO}_2$ .<sup>3</sup>

Contoh zat yang termasuk ke dalam kelompok adsorbat kuat ini adalah asam karboksilat, dan asam dikarboksilat seperti kalium hidrogen ftalat (KHP). Dilaporkan pula bahwa semua senyawa dengan cincin benzena menunjukkan efek inhibisi sedangkan dikarboksilat tanpa cincin benzena tidak menunjukkan efek inhibisi. KHP sebagai adsorbat kuat berinteraksi kuat dengan permukaan  $\text{TiO}_2$  melalui adsorpsi. Interaksi ini bergantung pada pH dikarenakan protonasi atau deprotonasi permukaan  $\text{TiO}_2$  dan ion ftalat. Namun dilaporkan pula photocurrent dengan adanya KHP hampir tidak berubah pada pH 2,0 -10,0<sup>3</sup>

## **2.8 Chemical Oxygen Demand (COD)**

COD adalah ukuran jumlah oksigen yang dibutuhkan (mg/L) untuk mendegradasi senyawa organik yang terdapat dalam air menggunakan oksidator kuat. Untuk sampel dengan sumber tertentu, nilai COD dapat dihubungkan secara empiris dengan nilai Biological Oxygen Demand (BOD) dan Total Organic Carbon (TOC). Selama ini, metode penentuan COD dengan dikromat lebih disukai dibandingkan menggunakan oksidator lain karena kemampuan oksidator dikromat yang luas untuk mengoksidasi hampir semua zat organik.<sup>ref)</sup>

Dengan metoda dikromat, oksidasi sebagian besar senyawa organik berada dalam kisaran 95-100% dari nilai teoritisnya. Beberapa pengecualian terdapat pada senyawa mudah menguap hanya bisa teroksidasi bila terjadi kontak dengan oksidator. Piridin dan senyawa sejenisnya tahan terhadap

oksidasi. Amonia, yang terdapat dalam limbah maupun yang dibebaskan dari senyawa organik dengan kandungan nitrogen, tidak dapat dioksidasi sebelum terbebas dari ion klorida, yang teroksidasi menjadi  $\text{Cl}_2$ .<sup>14</sup>

Campuran asam kromat dan asam sulfat yang mendidih, akan mengoksidasi zat organik sampel. Sampel direfluks di dalam larutan asam kuat dengan kelebihan kalium dikromat ( $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ) yang diketahui jumlahnya. Selanjutnya sisa kalium dikromat yang tidak bereaksi, dititrasi dengan besi amonium sulfat untuk menentukan jumlah kalium dikromat yang dibutuhkan. Kemudian nilai ekuivalen oksigen ditentukan melalui jumlah zat yang dioksidasi, sebagai nilai COD zat yang dimaksud.<sup>14</sup>

## **2.9 Metode fotoelektrokatalisis untuk penentuan COD**

Pada penentuan COD dengan metode fotoelektrokatalisis, peran oksidator tradisional dikromat digantikan oleh partikel  $\text{TiO}_2$  sebagai fotokatalis. Muatan dari proses mineralisasi senyawa organik tersebut dapat diukur secara eksperimen elektrokimia. Degradasi yang dilakukan dalam sel fotoelektrokatalisis dapat memperkecil waktu degradasi dan memaksimalkan efisiensi degradasi.<sup>1, 3</sup>

Pada sistem lapisan tipis, berlangsung degradasi sempurna (100% analit dielektrolisis / elektrolisis bulk) sehingga hukum Faraday berlaku dan digunakan untuk menghitung konsentrasi dengan mengukur muatannya.

$$Q = \int I_{ph} dt$$

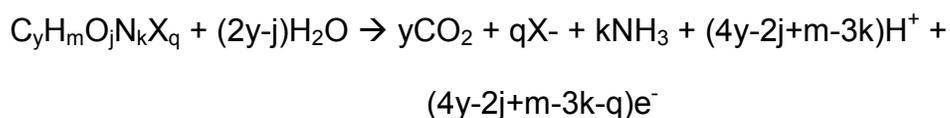
$Q$  = muatan (coulomb)

$I_{ph}$  = arus fotokatalitik (photocurrent)

Penggunaan muatan untuk menentukan proses degradasi dapat mengurangi faktor pengganggu pada larutan seperti laju transfer masa di larutan dan proses antarmuka seperti adsorpsi.

Dalam larutan blanko elektrolit, dihasilkan photocurrent yang kecil yang merupakan hasil oksidasi fotokatalitik air. *Photocurrent* turun dengan cepat ke arus steady state yang merupakan steady state oksidasi air. Dalam oksidasi senyawa organik, dihasilkan photocurrent yang besar yang merupakan jumlah dari photocurrent oksidasi senyawa organik dan air. Penurunan *photocurrent* terjadi karena senyawa organik semakin sedikit akibat degradasi fotokatalitik. Ketika seluruh senyawa organik habis, photocurrent turun ke steady state, yang sama dengan arus oksidasi air. Untuk menentukan degradasi fotokatalitik dari senyawa organik, perlu ditentukan muatan bersih ( $Q_{net}$ ) yang merupakan hasil pengurangan muatan total hasil degradasi zat organik dan air dengan muatan hasil degradasi fotokatalitik air.<sup>3</sup>

Senyawa organik yang mengalami mineralisasi sempurna, akan memenuhi persamaan berikut;



Jumlah elektron yang ditransfer pada proses mineralisasi sempurna adalah;

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

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

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

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

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

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

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

$$k = FV$$

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

$$COD \text{ (mg/L } O_2) = Q/4FV \times 32000$$

Untuk larutan atau standar yang diketahui konsentrasinya maka dapat ditentukan nilai Q teoritis

$$Q_{theo} = nFVC$$

Dan nilai COD teoritisnya adalah;

$$\text{COD}_{\text{theo}} = Q_{\text{theo}} / 4FV \times 32000 = 8000 \text{ nC}$$

## 2.10 Linear Alkilbenzen Sulfonat (LAS)

### 2.10.1 Sifat-sifat LAS

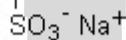
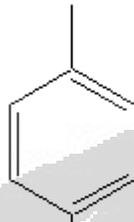
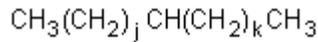
Linear Alkilbenzen Sulfonat (LAS) merupakan surfaktan anionik yang ditandai dengan adanya gugus hidrofobik dan hidrofilik. LAS adanya senyawa tidak mudah menguap yang dibuat melalui sulfonasi linear alkilbenzen. Produk komersial dari LAS merupakan gabungan homolog atau rantai alkil yang berbeda (C10-C13 atau C-14) dan isomer yang memiliki posisi gugus fenil yang berbeda (2 sam pai 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. LD<sub>50</sub> 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 :  $\text{C}_n\text{H}_{2n-1}\text{O}_3\text{S Na}$  (  $n$ : 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, Kllen, Lutopon SN, Manro, Marlopon, Marlon A, Nacsonol 90 F, Nansa HS 80, Nansa

Lutersit, Neopelex, Sandozin AM, Sipex, Sulfamin,  
Sulframin, Surfax 495, Teepol, Tersapol, Tersaryl, Ufaryl  
80P, Witconate (McCutcheon, 1993)

Singkatan : LAS, LAS-Na

Titik leleh : 198.5°C

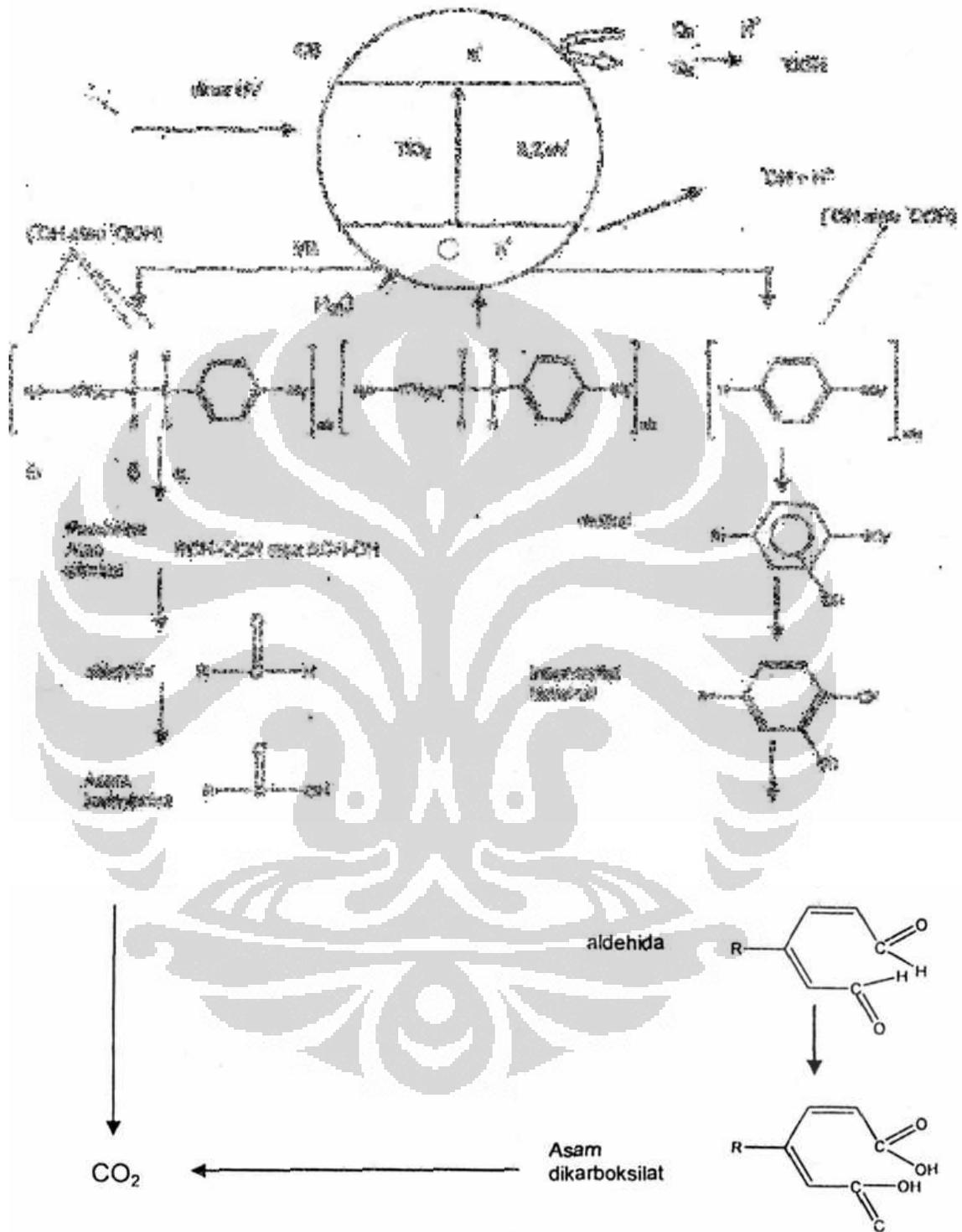
CMC : 3 mM

Kelarutan (air) : 250 g/L

pH (larutan 1%) :  $10 \pm 1$

### **2.10.2 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 2.4 Mekanisme degradasi LAS

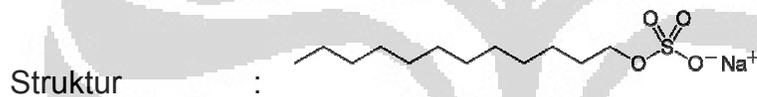
**2.11 Sodium Dodesil Sulfat (SDS)**

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 poliacrylamide gel electrophoresis (SDS-PAGE).

SDS dibuat melalui esterefikasi asam sulfat dengan dodecanol atau lauryl alkohol, dilanjutkan penetralan dengan natrium karbonat

Berikut ini adalah data kimiawi dari SDS ;

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



Nama lazim : *Sodium dodecyl sulfate*

Sinonim : Sodium Lauril Sulfat (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

LD<sub>50</sub> (tikus) : 1200mg/kg

NOAEL : 100 mg/kg bb/hari

CMC : 8,3 mM

## 2.12 HDTMA-Br

### 2.12.1 Sifat-sifat HDTMA-Br

HDTMA-Br merupakan salah satu surfaktan golongan kationik. HDTMA-Br dikenal dengan nama dagang *cetrimonium bromide* (CTAB). Nama ini diperoleh dari nama dagang *cetrimide*, salah satu jenis antiseptic di mana di dalamnya terkandung HDTMA-Br. Gugus kation HDTMA<sup>+</sup> merupakan agen antiseptic yang efektif untuk melawan bakteri.

Selain digunakan sebagai antiseptic, HDTMA-Br juga dipergunakan secara luas dalam produk kondisioner rambut (*hair conditioner*). Dalam laboratorium, HDTMA-Br biasa digunakan untuk mengekstrak DNA.

Di bawah ini adalah data-data mengenai HDTMA-Br;

Rumus molekul :  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Br}$

Struktur : 

Nama lazim : Hexadecyltrimethylammonium bromide

Sinonim : Cetrimonium Bromide; Cetyltrimethylammonium bromide;  
Cetab; Centimide

CAS : 57-09-0

Nama dagang : HDTMA-Br, Cetrimonium Bromide;

Cetyltrimethylammonium

bromide, Cetab; Centimide

Singkatan : HDTMA-Br

Titik leleh : 237-243°C

Kelarutan (air) : larut

LD<sub>50</sub> (tikus) : 410 mg/kg

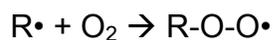
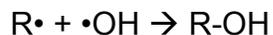
NOAEL : 100 mg/kg bb/hari

### 2.12.2 Mekanisme Degradasi SDS dan HDTMA-Br<sup>25</sup>

Mekanisme degradasi SDS dan HDTMA-Br secara fotokatalisis pada dasarnya serupa dengan degradasi pada LAS, hanya saja pada SDS dan HDTMA-Br tidak dijumpai adanya gugus benzena. Faktor utama yang berpengaruh pada degradasi SDS dan HDTMA-Br adalah penyerangan radikal hidroksil pada rantai alkil SDS dan HDTMA-Br, baik atom karbon pada tengah rantai yang terikat dalam -CH<sub>2</sub>- maupun -CH<sub>3</sub> yang berada pada ujung rantai. Keduanya akan menyebabkan terbentuknya radikal alkil sebagai konsekuensi dari penangkapan hidrogen.



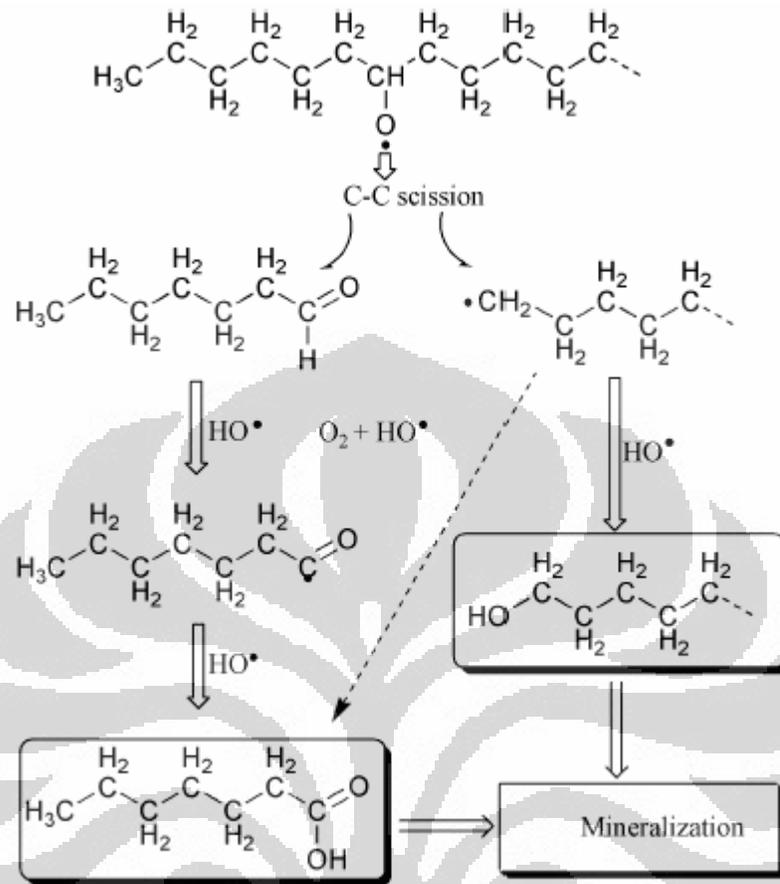
Radikal ini dapat bereaksi kembali dengan radikal hidroksil menghasilkan etanol, atau yang paling sering terjadi adalah reaksi dengan oksigen terlarut menghasilkan radikal peroksil.



Apabila kondisinya memungkinkan, radikal peroksil dapat bereaksi dengan radikal peroksil lain membentuk tetroksida yang labil. Peluruhan dari tetroksida menghasilkan molekul oksigen dan radikal alkoksil.



Selanjutnya radikal alkoksil akan terkonversi menjadi aldehida. Apabila radikal alkoksil ini berada pada pertengahan rantai, maka akan terjadi pemutusan rantai terlebih dahulu. Hidrogen pada gugus aldehyd ini ikatannya lebih lemah dibanding hidrogen yang terikat pada gugus metil atau metilen, sehingga cenderung lebih mudah bereaksi dengan radikal hidroksil membentuk radikal asil. Radikal asil akan terkonversi menjadi asam karboksilat dan akhirnya akan termineralisasi menjadi  $\text{CO}_2$  dan  $\text{H}_2\text{O}$ . Adapun sisa dari rantai alkil, yakni gugus sulfat pada SDS dan gugus trimetil ammonium pada HDTMA akan terkonversi menjadi anion sulfat dan spesi ammonium.



Gambar 2.5 Mineralisasi rantai alkil SDS dan HDTMA-Br

## 2.13 Triton X-100

### 2.13.1 Sifat-sifat Triton X-100

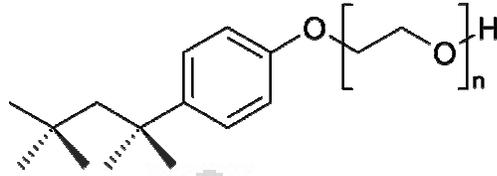
Triton X-100 merupakan nama dagang dari *4-octylphenol polyethoxylate*.

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

Triton X-100 lebih banyak digunakan dalam laboartorium, terutama sebagai pelarut dan reagen suatu reaksi. Triton X-100 juga digunakan dalam sistem kromatografi kolom.

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

Singkatan : Triton X-100

Titik leleh :  $6^{\circ}C$

Titik didih :  $200^{\circ}C$

Kelarutan (air) : larut

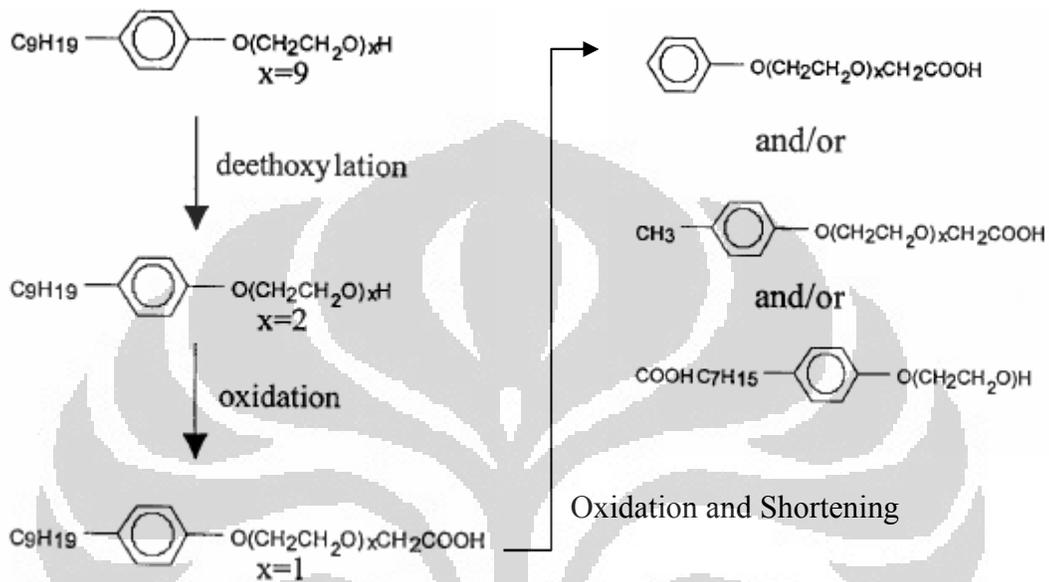
$LD_{50}$  (tikus) : 1800 mg/kg

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

### 2.13.2 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 dibawah ini adalah proses degradasi dari *nonyl phenol ethoxylate* yang diajukan oleh Castillo, M.



Gambar 2.6 Mekanisme degradasi *nonylphenol polyethoxylate*

Castillo 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 III

### METODE PENELITIAN

#### 3.1 Bahan

Bahan yang digunakan dalam penelitian ini antara lain

- Slide gelas ITO (Indium Tin Oxide) dari delta technologies
- TTIP (Titanium tetraisopropoksida) dari Aldrich
- KHP (Kalium Hydrogen Phtalate) dari Merck spesifikasi proanalisis
- D-glukosa monohidrat, BDH spesifikasi proanalisis
- HNO<sub>3</sub>, Merck spesifikasi proanalisis
- NaNO<sub>3</sub>, Merck spesifikasi proanalisis
- Kalium dikromat, Merck spesifikasi proanalisis
- FAS (Ferro Ammonium Sulfat), Merck spesifikasi proanalisis
- Indikator ferroin
- H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Merck spesifikasi proanalisis
- KCl, Merck spesifikasi proanalisis
- Kuvet kuarsa
- Kaca preparat
- Kabel listrik serabut
- Lem perak

- Lem kaca silane
- Tabung kaca diameter  $\pm$  3 mm
- Agar-agar
- Kawat platina

### **3.2 Peralatan**

Peralatan yang digunakan dalam penelitian ini adalah;

- Reaktor UV beserta probe COD yang telah dibuat
- Potensiostat VersaStat-II Princeton
- Komputer, software Power suite
- Neraca analitik (Mettler)
- Furnace (Thermolyne)
- Spektrofotometer UV-Vis
- Oven
- Digital Multimeter
- Peralatan-peralatan gelas

### **3.3 Prosedur Kerja**

#### **3.3.1 Sintesis Koloid TiO<sub>2</sub> metode sol-gel**

Sol TiO<sub>2</sub> disiapkan dengan mencampurkan 150 mL aquadest, 15 mL TTIP dan 1 mL asam nitrat. Campuran dipanaskan dan direfluks pada suhu 90<sup>0</sup>C selama 3 hari. Penyaringan dilakukan untuk memindahkan gumpalan yang tidak terpeptisasi.

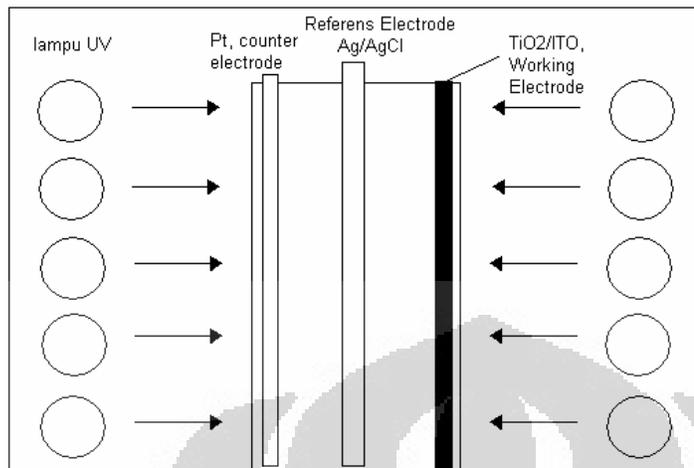
### **3.3.2 Immobilisasi TiO<sub>2</sub> pada substrat**

Substrat berupa slide gelas dengan lapisan ITO dengan ukuran 2.5 x 7.5 cm dipotong menjadi enam bagian dengan ukuran sama sehingga bisa diletakkan di dalam sisi kuvet kuarsa ukuran 1 x 1 cm. Setelah dipotong, slide gelas dicuci menggunakan deterjen, aseton dan air untuk menghilangkan pengotor.

Sebelum dilapisi, dilakukan pengukuran hantaran terhadap slide gelas ITO dan dilakukan penimbangan. Slide gelas ITO dicelupkan ke dalam koloid TiO<sub>2</sub> (dip coating) selama 2 menit kemudian dikeringkan pada suhu kamar selama satu malam. Slide yang telah dilapisi dikalsinasi di dalam tanur pada suhu 450°C selama 2 jam. Setelah dingin dilakukan penimbangan dan pengukuran hantaran. Prosedur ini dilakukan berulang sebanyak lima kali.

### **3.3.3 Pembuatan reaktor UV**

Reaktor UV untuk penentuan COD terbuat dari kayu yang dilapisi aluminium foil pada bagian dalam, terdiri atas 10 lampu UV dengan daya masing-masing 4 Watt yang dipasang pada dua sisi reaktor tempat meletakkan probe COD. Bagian atas reaktor diberi penutup yang dilapisi aluminium foil.



Gambar 3.1 Reaktor UV<sup>18</sup>

### 3.3.4 Pembuatan probe COD

Probe COD dibuat menggunakan kuvet kuarsa 1 x 1 cm, dimana probe tersebut tersusun atas tiga elektroda, yaitu;

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

Elektroda kerja terbuat dari gelas ITO yang telah dilapisi  $\text{TiO}_2$ . Ujung atas elektroda yang tidak terlapis  $\text{TiO}_2$ , ditempelkan kawat tembaga dari kabel dengan menggunakan lem perak. Gelas ITO ini kemudian ditempel pada sisi kuvet menggunakan lem kaca silane pada sisi atasnya.

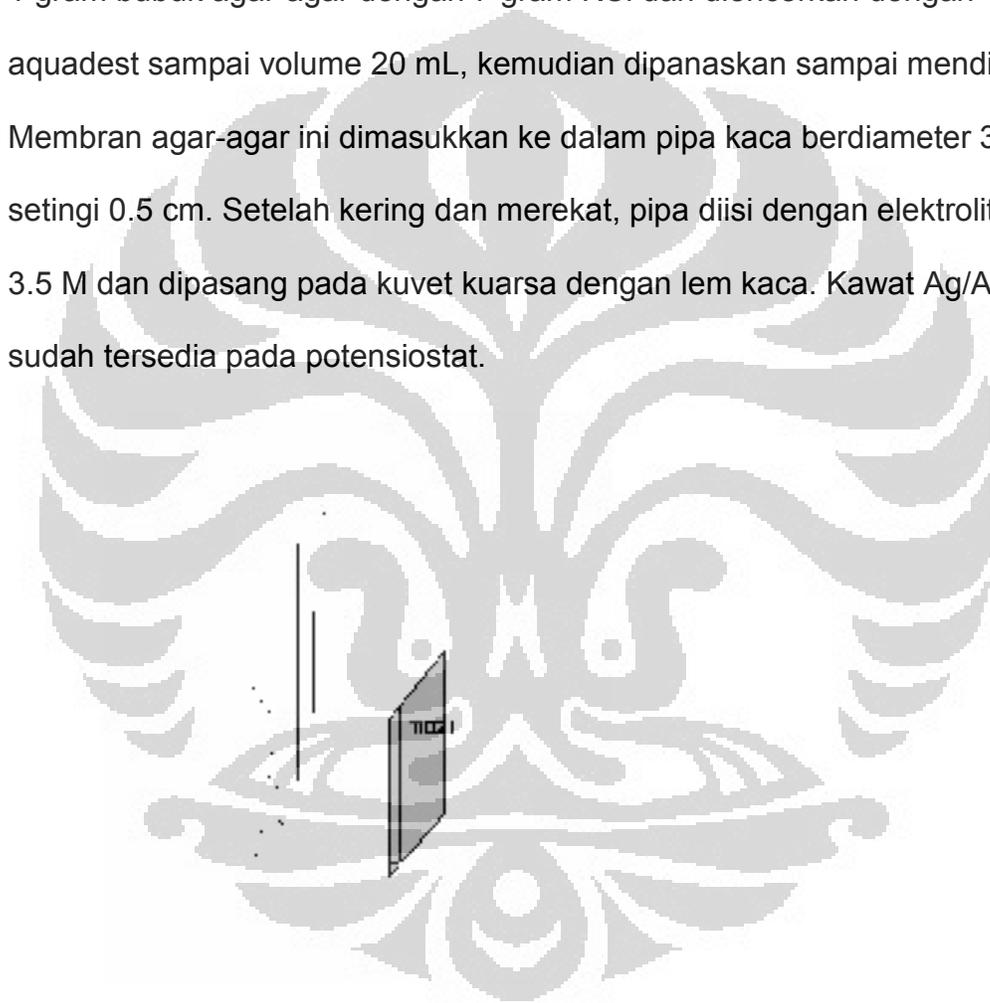
#### 2. Elektroda counter Pt

Elektroda counter terbuat dari kawat platina yang disusun dalam bentuk jaring kawat dengan ukuran 3 x 1 cm. Ujung atas dari kawat platina disatukan dan dimasukkan ke dalam tabung kecil dengan diameter 1 mm lalu

dipasang pada kuvet pada sisi pojok berlawanan dari elektroda kerja dengan lem silane.

### 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 aquadest sampai volume 20 mL, kemudian dipanaskan sampai mendidih. Membran agar-agar ini dimasukkan ke dalam pipa kaca berdiameter 3 mm setinggi 0.5 cm. Setelah kering dan merekat, pipa diisi dengan elektrolit KCl 3.5 M dan dipasang pada kuvet kuarsa dengan lem kaca. Kawat Ag/AgCl sudah tersedia pada potensiostat.



Gambar 3.2 Probe COD sensor

#### 3.3.5 Pembuatan Larutan Uji

Larutan induk  $\text{NaNO}_3$  2 M dibuat dengan menimbang 84.99 gram  $\text{NaNO}_3$  (BM = 84.99 g/mol) ke dalam labu ukur 500 mL. Larutan elektrolit

$\text{NaNO}_3$  0.1 M dibuat dengan mengencerkan 250 mL larutan induk 2M menjadi 5 liter larutan dengan aquadest. Larutan elektrolit  $\text{NaNO}_3$  0.1 M ini yang digunakan untuk menyiapkan seluruh larutan uji.

Larutan KHP 1000  $\mu\text{M}$  dibuat dengan mengencerkan 0.1021 gram KHP ke dalam labu ukur 500 mL. Dari larutan KHP ini dipipet masing-masing 0.5, 1, 2, 3, 4, 5, 10, 25, 30, 40, 50 mL ke dalam labu ukur 100 mL sehingga didapat larutan uji 5, 10, 20, 30, 40, 50, 100, 150, 200, 300, 400, 500  $\mu\text{M}$  KHP.

Larutan LAS 1000  $\mu\text{M}$  dibuat dengan mengencerkan 0.1655 gram LAS ke dalam labu ukur 500 mL. Dari larutan LAS ini dipipet masing-masing 0.5, 1, 2, 3, 4, 5, 10, 25, 30, 40, 50 mL ke dalam labu ukur 100 mL sehingga didapat larutan uji 5, 10, 20, 30, 40, 50, 100, 150, 200, 300, 400, 500  $\mu\text{M}$  LAS.

Larutan SLS 1000  $\mu\text{M}$  dibuat dengan mengencerkan 0.14419 gram SLS ke dalam labu ukur 500 mL. Dari larutan SLS ini dipipet masing-masing 0.5, 1, 2, 3, 4, 5, 10, 25, 30, 40, 50 mL ke dalam labu ukur 100 mL sehingga didapat larutan uji 5, 10, 20, 30, 40, 50, 100, 150, 200, 300, 400, 500  $\mu\text{M}$  SLS.

Larutan Triton X-100 1000  $\mu\text{M}$  dibuat dengan mengencerkan 0.312 gram Triton X-100 ke dalam labu ukur 500 mL. Dari larutan Triton X-100 ini dipipet masing-masing 0.5, 1, 2, 3, 4, 5, 10, 25, 30, 40, 50 mL ke dalam labu ukur 100 mL sehingga didapat larutan uji 5, 10, 20, 30, 40, 50, 100, 150, 200, 300, 400, 500  $\mu\text{M}$  Triton X-100.

Larutan HDTMA-Br 1000  $\mu\text{M}$  dibuat dengan mengencerkan 0.1822 gram HDTMA-Br ke dalam labu ukur 500 mL. Dari larutan HDTMA-Br ini dipipet masing-masing 0.5, 1, 2, 3, 4, 5, 10, 25, 30, 40, 50 mL ke dalam labu ukur 100 mL sehingga didapat larutan uji 5, 10, 20, 30, 40, 50, 100, 150, 200, 300, 400, 500  $\mu\text{M}$  HDTMA-Br.

Larutan glukosa 1000  $\mu\text{M}$  dibuat dengan melarutkan 0.1982 gram D-glukosa monohidrat ke dalam labu ukur 1 liter. Dari stok ini dipipet masing-masing 0.5, 1, 2, 3, 4, 5, 10, 25, 30, 40, 50 mL ke dalam labu ukur 100 mL sehingga didapat larutan uji 5, 10, 20, 30, 40, 50, 100, 150, 200, 300, 400, 500  $\mu\text{M}$  glukosa.

Larutan campuran antara LAS dengan SLS dibuat dengan mencampurkan 25 mL LAS 40 $\mu\text{M}$  dengan 25 mL SLS 40 $\mu\text{M}$  sehingga diperoleh masing-masing zat dengan konsentrasi  $\pm 20\mu\text{M}$ .

Larutan campuran antara LAS dengan Triton X-100 dibuat dengan mencampurkan 25 mL LAS 40 $\mu\text{M}$  dengan 25 mL Triton X-100 40 $\mu\text{M}$  sehingga diperoleh masing-masing zat dengan konsentrasi  $\pm 20\mu\text{M}$ .

Larutan campuran antara LAS dengan HDTMA-Br dibuat dengan mencampurkan 25 mL LAS 40 $\mu\text{M}$  dengan 25 mL HDTMA-Br 40 $\mu\text{M}$  sehingga diperoleh masing-masing zat dengan konsentrasi  $\pm 20\mu\text{M}$ .

Larutan campuran antara Triton X-100 dengan HDTMA-Br dibuat dengan mencampurkan 25 mL Triton X-100 40 $\mu\text{M}$  dengan 25 mL HDTMA-Br 40 $\mu\text{M}$  sehingga diperoleh masing-masing zat dengan konsentrasi  $\pm 20\mu\text{M}$ .

### **3.3.6 Pengukuran dengan voltammetri**

Seluruh pengukuran dilakukan pada suhu ruang dengan sistem sel elektrokimia tiga elektroda. Iluminasi dilakukan dengan menggunakan sumber cahaya lampu UV 10 x 4W. Elektroda kerja adalah glass ITO yang terlapis TiO<sub>2</sub> dan posisinya diatur menghadap arah datang cahaya. Elektroda counter adalah platina dan elektroda referens adalah Ag/AgCl dalam KCl 3.5 M. Elektrolit yang digunakan berupa NaNO<sub>3</sub> 0.1 M. Variasi waktu dan tegangan dilakukan dengan potensiostat dan komputer.

#### **3.3.6.1 Pengukuran respon photocurrent**

Respon photocurrent tiap zat diperoleh dengan pengukuran Linier Sweeping Voltammetry dari potensial 0.1 – 0.11 V dengan scan rate 0.5 V/jam. Setiap akhir dari suatu seri pengukuran, dilakukan pengukuran terhadap elektrolit. Setelah pengukuran I<sub>ph</sub> dan Q, untuk setiap zat uji dilakukan pengukuran menggunakan Cyclic Voltammetry (CV) dengan keadaan lampu menyala dan padam.

#### **3.3.6.2 Penentuan Daerah Kelinearan Respon Arus terhadap**

##### **Konsentrasi**

##### **Surfaktan**

Metode yang digunakan sama dengan metode pengukuran respon photocurrent. Adapun zat uji yang diukur adalah seluruh jenis surfaktan yang

dibuat dengan variasi konsentrasinya, yakni 5, 10, 20, 30, 40, 50, 100, 150, 200, 300, 400, 500  $\mu\text{M}$ .

### **3.3.6.3 Penentuan Respon Photocurrent Untuk sampel campuran**

Sampel campuran surfaktan yang telah dibuat, diukur menggunakan teknik pengukuran Linier Sweeping Voltammetry dari potensial 0.1 – 0.11 V dengan scan rate 0.5 V/jam. Setiap akhir dari suatu seri pengukuran, dilakukan pengukuran terhadap elektrolit

### **3.3.7 Penentuan COD dengan metode standard**

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

Sebelum digunakan tabung reaksi dan tutupnya dicuci terlebih dahulu dengan  $\text{H}_2\text{SO}_4$  20%. Setelah itu sample dipipet sebanyak 2,5 mL ke dalam tabung reaksi lalu ditambah larutan digestion. Masukkan asam sulfat dengan hati-hati sehingga asam sulfat berada di dasar tabung tabung lalu tutup tabung reaksi rapat-rapat dan dikocok sampai bercampur dengan baik. Tempatkan tabung di dalam *block digester* pada suhu  $150^\circ\text{C}$  selama 2 jam. Setelah itu dilakukan pendinginan pada suhu kamar, lalu dilakukan titrasi kelebihan  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  dengan FAS 0,1 M menggunakan 2-3 tetes indikator ferroin. Titik ekivalen

terjadi saat perubahan warna yang pertama dari hijau kebiruan menjadi coklat kemerahan. Perlakuan yang sama juga dilakukan terhadap sampel dengan menggunakan akuades untuk menggantikan sampel.

Adapun perhitungan COD adalah :

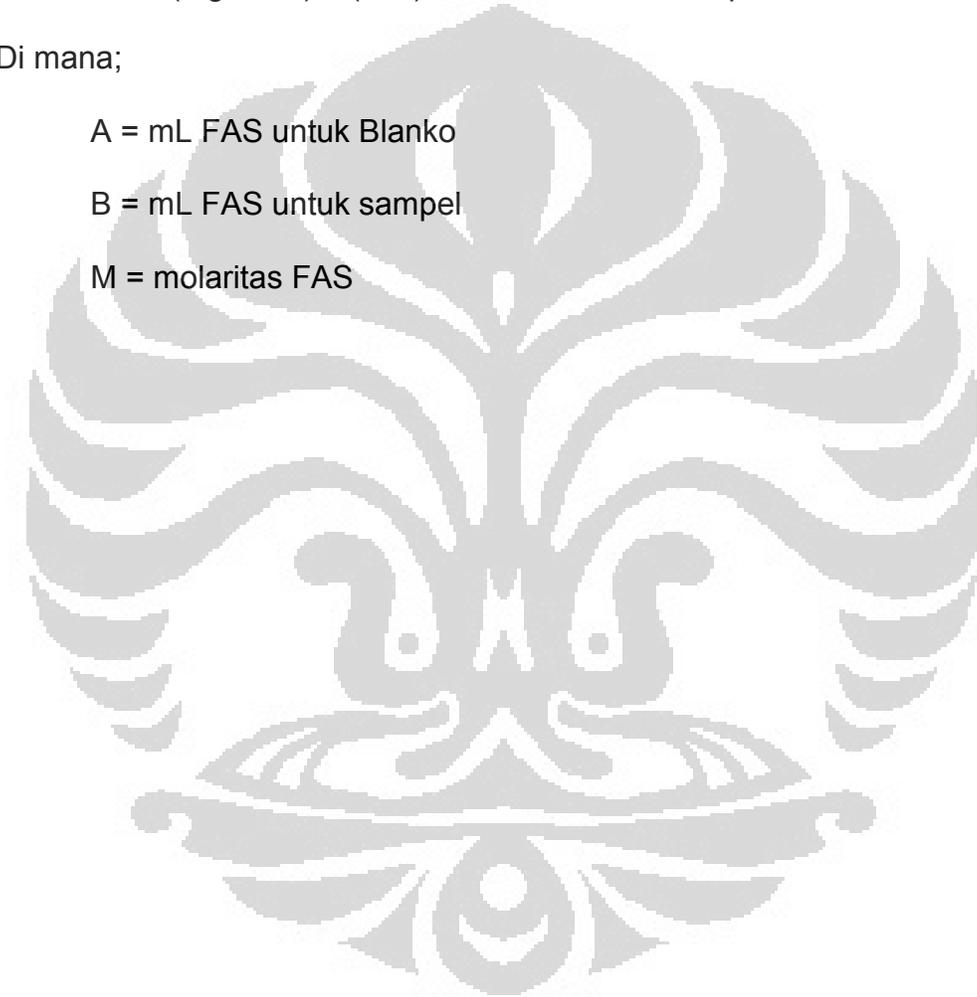
$$\text{COD (mg O}_2\text{/L)} = (A-B) \times M \times 8000 / \text{mL sampel}$$

Di mana;

A = mL FAS untuk Blanko

B = mL FAS untuk sampel

M = molaritas FAS



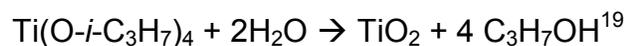
## BAB IV

### HASIL DAN PEMBAHASAN

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

Telah diketahui secara umum bahwa TiO<sub>2</sub> dalam bentuk amorf tidak bersifat sebagai semikonduktor dan karenanya tidak memiliki kemampuan fotokatalitik. Saat ingin digunakan sebagai elektroda lapis tipis dalam sistem fotoelektrokimia, TiO<sub>2</sub> memerlukan suatu teknik pembuatan yang menjamin terbentuknya kristal-kristal TiO<sub>2</sub> yang bersifat semikonduktor.

Dalam penelitian ini digunakan teknik pembuatan lapis tipis metode dip coating, yaitu pelapisan TiO<sub>2</sub> pada substrat dengan pencelupan langsung substrat ke dalam sol gel TiO<sub>2</sub>. Sol gel TiO<sub>2</sub> yang digunakan dalam penelitian ini didapat setelah titanium tetraisopropoksida (TTIP) direaksikan dengan air dan HNO<sub>3</sub> dan direfluks pada suhu 90° C selama tiga hari. Pemanasan yang dilakukan bertujuan untuk menyempurnakan bentuk partikel kristal koloid TiO<sub>2</sub> melalui proses hidrotermal. Selama pemanasan, kemungkinan besar partikel-partikel amorf yang berukuran sangat kecil akan terlarut kembali dan terdeposisi kembali pada partikel yang lebih besar. Bersamaan dengan kejadian tersebut, ikatan-ikatan yang tidak diinginkan, seperti adanya gugus hidroksil dalam partikel, akan terdehidrasi.<sup>3</sup> Adapun reaksi yang terjadi pada proses pembuatan sol gel ini adalah reaksi hidrolisis TTIP adalah,



Sol gel yang telah terbentuk berwarna putih dengan agregat  $\text{TiO}_2$  yang bervariasi. Untuk menyeragamkan ukuran partikel, dilakukan penyaringan yang akan memisahkan partikel-partikel  $\text{TiO}_2$  yang berukuran besar.

Proses pelapisan  $\text{TiO}_2$  pada substrat kaca gelas yang terlapis ITO dilakukan dengan metode dip coating. Pelapisan dilakukan sebanyak lima kali sesuai dengan metode yang telah dilaporkan oleh Supriono.<sup>18</sup> Tiap proses pelapisan dikerjakan dalam waktu dua menit kemudian dilakukan pengeringan dalam suhu kamar selama dua belas jam untuk menghilangkan air. Hasil pelapisan ini dapat diamati sebagai lapisan tersendiri yang memantulkan warna pelangi di atas substrat gelas.

Lapis tipis  $\text{TiO}_2$  yang telah terbentuk dikalsinasi di dalam furnace pada temperatur  $450^\circ \text{C}$ . Adapun kegunaan dari proses kalsinasi ini adalah untuk memperoleh fasa kristal anatase dan kontak elektrik yang lebih baik antara substrat ITO dengan  $\text{TiO}_2$  dan antara  $\text{TiO}_2$  dengan  $\text{TiO}_2$ . Selain itu, gaya adhesi antara substrat dengan  $\text{TiO}_2$  juga akan bertambah sehingga stabilitas matriks lapisan tipis  $\text{TiO}_2$  semakin baik. Pemilihan temperatur ini mengacu pada penelitian terdahulu yang dilakukan Jiang dkk.<sup>1</sup>, dan Supriyono<sup>18</sup> Pada temperatur ini, akan didapat  $\text{TiO}_2$  dalam bentuk anatase dan ukuran partikel dalam orde nanometer. Proses sol gel dan dip coating memang sering menghasilkan lapis tipis dalam orde nanometer dan merupakan salah satu metode yang umum digunakan untuk membuat *immobilized* nanopartikel.<sup>20</sup>

Tabel 4.1 ukuran kristal TiO<sub>2</sub> yang terbentuk melalui metode sol-gel<sup>18</sup>

Suhu kalsinasi	Waktu	Ukuran Partikel	Komposisi fasa	Keterangan
450 °C	2,0 jam	9,7 nm	Anatase 100% Rutile 0,0%	Supriono <sup>18</sup>
500 °C	0,5 jam	7 nm	Anatase 100% Rutile 0,0%	Jiang, D (2004)
600 °C	0,5 jam	10 nm	Anatase 100% Rutile 0,0%	Jiang, D (2004)
700 °C	0,5 jam	18 nm	Anatase 99,9% Rutile 0,1%	Jiang, D (2004)
700 °C	16 jam	33 nm	Anatase 96,8% Rutile 3,2%	Jiang, D (2004)
750 °C	0,5 jam	24 nm	Anatase 99,8% Rutile 0,2%	Jiang, D (2004)
750 °C	8 jam	33 nm	Anatase 96,5% Rutile 3,5%	Jiang, D (2004)
850 °C	0,5 jam	43 nm (A) 45 nm (R)	Anatase 81,4% Rutile 18,5%	Jiang, D (2004)

Sebelum dan sesudah pelapisan dilakukan pengukuran nilai hambatan terhadap elektroda kerja. Tujuannya adalah untuk memastikan substrat ITO dalam keadaan baik dan pelapisan TiO<sub>2</sub> berhasil. Nilai hambatan pada elektroda kerja sebelum dan sesudah pelapisan tercantum dalam Tabel 4.2

Tabel 4.2 Nilai Hambatan Pada Elektroda Kerja

Sebelum Pelapisan TiO <sub>2</sub>			Sesudah Pelapisan TiO <sub>2</sub>		
No	Yang Diukur	Hambatan (Ω)	No	Yang Diukur	Hambatan (Ω)
1	ITO-ITO	47,5	1	ITO-ITO	49,7
2	ITO-TiO <sub>2</sub>	-	2	ITO- TiO <sub>2</sub>	670,0

3	TiO <sub>2</sub> - TiO <sub>2</sub>	-	3	TiO <sub>2</sub> - TiO <sub>2</sub>	3,13 M Ω
4	ITO-kawat tembaga	-	4	ITO-kawat tembaga	50,5

Nilai hambatan ITO-ITO yang kecil menunjukkan sifat ITO sebagai konduktor. Setelah pelapisan, nilai hambatan ITO tidak berubah jauh, menunjukkan tidak terjadi kerusakan pada substrat. Demikian pula dengan nilai hambatan yang kecil antara ITO dengan kawat tembaga, hal ini menandakan kawat tembaga telah terhubung dengan elektroda kerja dan siap digunakan. Adapun nilai hambatan antara ITO dengan TiO<sub>2</sub> dan TiO<sub>2</sub> dengan TiO<sub>2</sub> yang besar, menunjukkan sifat semikonduktor TiO<sub>2</sub> yang memiliki nilai hambatan tinggi saat tidak diiluminasi. Nilai hambatan ini menunjukkan bahwa TiO<sub>2</sub> telah melapisi substrat ITO. Data ini diperkuat pula dengan pengukuran berat substrat dan lapis tipis TiO<sub>2</sub> setiap kali pelapisan (Tabel 4.3).

Tabel 4.3 Kenaikan berat substrat setelah dilapisi TiO<sub>2</sub>

Pelapisan Ke	Berat (mg)	Selisih berat (mg)	luas TiO <sub>2</sub> , cm <sup>2</sup>	% kenaikan	Loading (mg/cm <sup>2</sup> )
0	876.9		3,2 x 0,9		
1	877.5	0.6		0.07%	0.2083
2	878.1	0.6		0.07%	0.2083
3	878.5	0.4		0.05%	0.1389
4	878.7	0.2		0.02%	0.0694
5	878.8	0.1		0.01%	0.0347
total		1.9		0.22%	0.6597

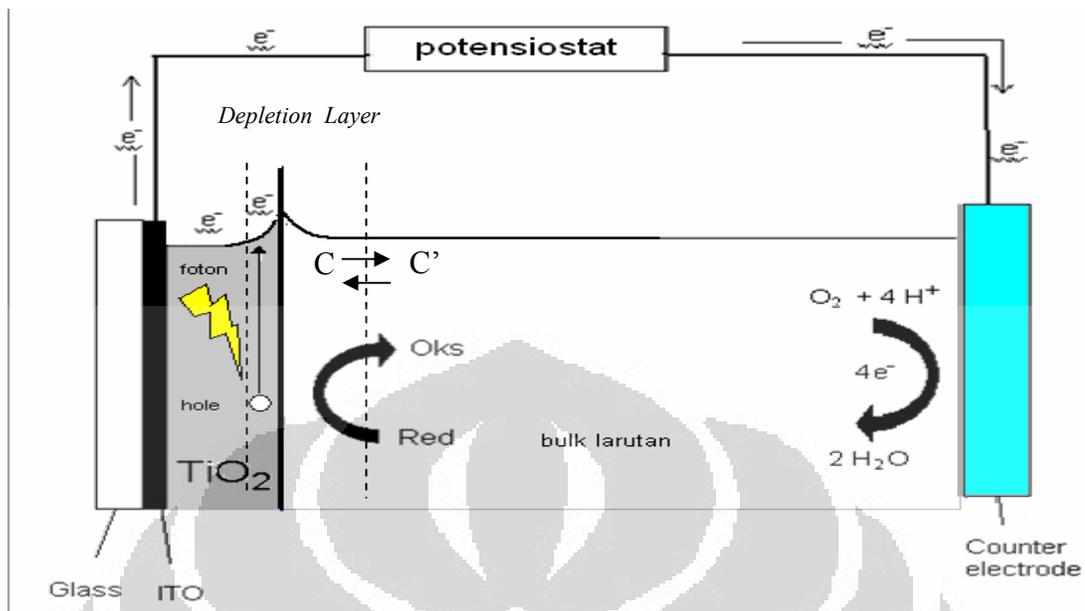
Dari data tersebut dapat dilihat besar kenaikan berat substrat setelah pelapisan dengan  $\text{TiO}_2$  sebesar 1,9 mg atau 0,22 % dari berat awal. Tahap pelapisan awal merupakan tahapan yang penting karena selisih berat setelah pelapisan lebih besar dari pada tahap pelapisan sesudahnya. Setelah lima kali pelapisan, selisih berat dengan pelapisan sebelumnya semakin kecil, kemungkinan telah terjadi kejenuhan pada substrat. Proses kalsinasi juga dapat menghilangkan pelarut koloid yang kemungkinan masih terikat atau terjebak dalam struktur kristal  $\text{TiO}_2$ , sehingga semakin banyak tahapan kalsinasi, semakin sedikit pula kemungkinan masih terdapatnya pelarut dalam struktur kristal.<sup>3</sup>

#### **4.2 Pendekatan Konseptual**

Semikonduktor  $\text{TiO}_2$  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*.<sup>21</sup> 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  $\text{TiO}_2$  diberikan bias potensial positif. 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  $\text{TiO}_2$  yang kontak dengan larutan, akan semakin mudah untuk mengalir ke material bulk  $\text{TiO}_2$ .<sup>3</sup> Elektron akan melawati ITO kemudian melalui sistem potensiostat dan menuju elektroda bantu (*counter electrode*). Seiring dengan pembentukan elektron, pada daerah permukaan  $\text{TiO}_2$  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  $\text{TiO}_2$  dapat meningkatkan pemisahan elektron-*hole* sehingga efisiensi pembentukan radikal OH makin besar. Fenomena ini disebut efek pengayaan medan listrik (*electric field enhancement*).<sup>19</sup>



Gambar 4.1 Proses fotoelektrokatalisis yang terjadi pada TiO<sub>2</sub>/ITO

Adapun respon utama dari sistem tersebut diatas yang akan dikelola sebagai dasar untuk mengembangkan sensor COD (*Chemical Oxygen Demand*) dalam penelitian ini adalah arus cahaya, khususnya arus-cahaya mula (*initial photocurrent*). Arus-cahaya adalah arus yang muncul setelah iluminasi TiO<sub>2</sub> pada suatu sistem fotoelektrokatalisis. Mekanisme munculnya arus tersebut diawali dari proses adsorpsi senyawa-senyawa organik pada permukaan aktif TiO<sub>2</sub> menghasilkan suatu konsentrasi C yang meningkat dibandingkan konsentrasi senyawa organik pada larutan bulknya (C'). Saat belum dilakukan iradiasi UV pada TiO<sub>2</sub>, arus yang muncul pada potensiostat sangat kecil (orde 10<sup>-7</sup>) karena belum terjadinya reaksi redoks dan sebagai akibat dari besarnya hambatan TiO<sub>2</sub>. Adanya radikal ·OH saat TiO<sub>2</sub> diiluminasi, menyebabkan terbentuknya 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  $\text{TiO}_2$ . 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. *Photocurrent* ini disebut *steady state photocurrent*.<sup>19</sup>

#### **4.3 Respon Fotoelektrokimia Berbagai Surfaktan Pada Pengukuran Dengan Sensor COD**

Sensor COD yang digunakan dalam penelitian ini adalah sensor COD hasil pengembangan penelitian terdahulu yang dilakukan oleh kelompok penelitian fotokatalisis Departemen Kimia FMIPA-UI<sup>29</sup>. Pada penelitian terdahulu, rancangan sensor COD ini belum pernah diuji untuk mengukur surfaktan. Surfaktan merupakan salah satu senyawa organik, yang dapat larut dalam air, banyak digunakan sebagai detergen pada berbagai kebutuhan rumah tangga dan industri<sup>30,31,32</sup>. Zat ini dapat didegradasi secara fotokatalisis<sup>23,27</sup> dan karenanya dapat diamati respon arus cahayanya menggunakan sensor COD yang dikembangkan.

Seluruh pengukuran respon surfaktan yang dilakukan pada penelitian ini menggunakan kondisi yang pernah dilakukan pada penelitian terdahulu, diantaranya range voltase antara 0,1-0,11 V, scan rate 0,5V/jam dan iluminasi dengan lampu UV dilakukan pada detik kesepuluh sejak pengukuran mulai dilakukan melalui potensiostat. Pemilihan range voltase 0,1-0,11 V didasarkan pada hasil optimasi dimana pada range tersebut grafik yang dihasilkan cukup baik yaitu arus mula baseline blanko dan sampel berada pada titik yang sama dan berada pada kisaran 0,0 mA namun dengan kisaran voltase yang rendah (0,1 V) dan  $\Delta V$  yang sempit yakni 0,01 V.<sup>18</sup>

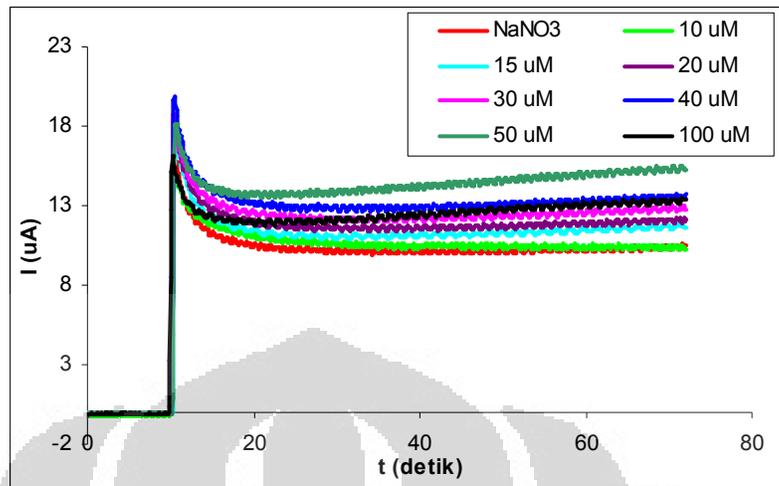
Scan rate yang dipilih termasuk dalam kategori scan rate yang lambat, tujuannya adalah waktu yang tersedia cukup untuk mendegradasi seluruh senyawa organik dalam larutan. Pengaturan waktu nyala lampu pada detik kesepuluh didasarkan pada kemunculan grafik potensiometri pada komputer yang tidak tepat pada detik pertama saat pengukuran dilakukan. Dengan mengatur iluminasi pada detik kesepuluh, kesalahan pengukuran akibat ketidakseragaman waktu mula iluminasi dapat dikurangi.

#### **4.3.1 Respon Fotoelektrokimia Pada Surfaktan Golongan Anionik**

Linear Alkilbenzen Sulfonat (LAS) merupakan salah surfaktan yang paling umum digunakan dalam industri. LAS merupakan surfaktan anionik dengan *counterion* Na<sup>+</sup>. Pada pengukuran respon *photocurrent* LAS, variasi konsentrasi dilakukan pada konsentrasi 5, 10, 20, 30, 40, 50, 100, 150, 200, 300, 400, dan 500  $\mu\text{M}$  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 O<sub>2</sub> dengan kondisi percobaan laboratorium dengan zat uji standar COD kalium hidrogen ftalat (KHP). Bila dikonversi menjadi konsentrasi LAS (n=101), konsentrasi tertinggi yang masuk ke dalam batas linearitas sensor COD adalah 186 µM. Hal lain yang menjadi pertimbangan pemilihan konsentrasi adalah nilai konsentrasi misel kritis (*critical micell concentration* / CMC) dari LAS yang sebesar 3000 µM.<sup>15</sup> 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 muatan (Q) yang merupakan integral dari *photocurrent*, akan semakin besar. Adapun respon arus yang didapat pada pengukuran, disajikan pada grafik di bawah ini mulai dari konsentrasi 10 µM sampai 50 µM.



Gambar 4.2 Respon Arus Photocurrent pada LAS

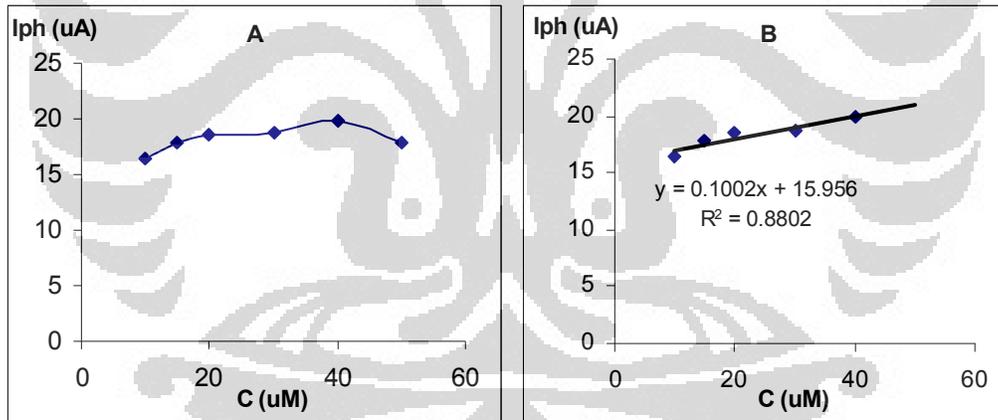
Dari grafik arus versus konsentrasi di atas, dapat dilihat bahwa penambahan surfaktan pada larutan, akan menyebabkan naiknya *anodic photocurrent*,  $I_{ph}$ , arus anodik ini merupakan penjumlahan arus oksidasi air dan arus yang disebabkan oleh adanya oksidasi senyawa organik. Adanya elektrolit  $\text{NaNO}_3$  0,1 M menambah daya hantar larutan yang berbanding lurus dengan *photocurrent*. Karena itu, untuk menentukan arus oksidasi senyawa organik, *photocurrent* yang didapat harus dikurangi terlebih dahulu dengan arus anodik blanko, yaitu arus yang muncul saat  $\text{NaNO}_3$  0,1 sebagai blanko diiluminasi. Luas area antara kurva blanko  $\text{NaNO}_3$  dengan kurva LAS, adalah nilai  $Q_{net}$  dari *photocurrent* hasil oksidasi LAS yang dihitung dengan nilai integral berikut;

$$Q_{net} = \int I dt$$

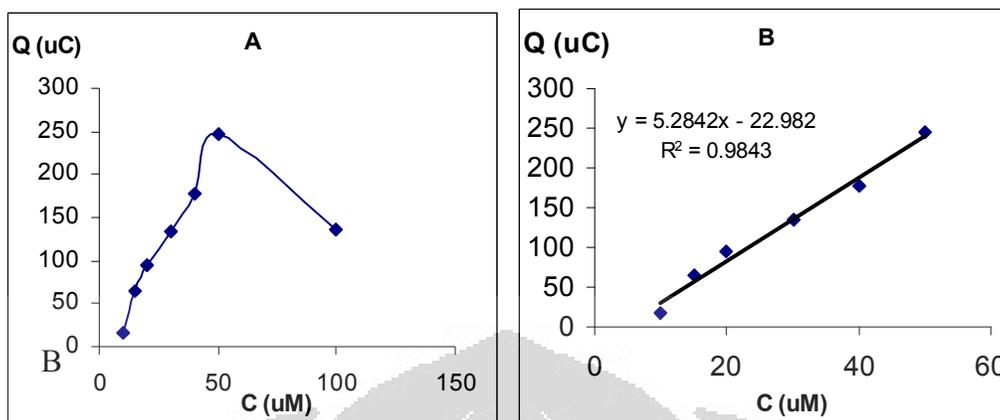
Data dari grafik di atas, bila ditabulasikan akan nampak kecenderungan kenaikan muatan dan  $I_{ph}$  seiring dengan kenaikan konsentrasi.

Tabel 4.4 Tabulasi Respon Photocurrent dari LAS

C (uM)	I <sub>ph</sub> (uA)	Q tot (uC)	Q net (uC)
10	16.4	665	17
15	17.8	712	64
20	18.5	743	95
30	18.7	783	135
40	19.9	825	177
50	17.9	894	246
NaNO <sub>3</sub>		648	



Gambar 4.3 (A) Kecenderungan Kenaikan *initial photocurrent* (I<sub>ph</sub>) Seiring Kenaikan Konsentrasi, (B) Linearitas I<sub>ph</sub> terhadap Konsentrasi.



Gambar 4.4 (A) Kecenderungan Kenaikan Q Seiring Kenaikan Konsentrasi, (B) Linearitas Q terhadap Konsentrasi.

Pada konsentrasi tertentu 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  $\text{TiO}_2$  dan dapat membentuk kompleks permukaan.<sup>2,3</sup> 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.<sup>3</sup> Rekombinasi dari *photohole* dan *photoelectron* dapat menurunkan efisiensi fotokatalitik  $\text{TiO}_2$ .

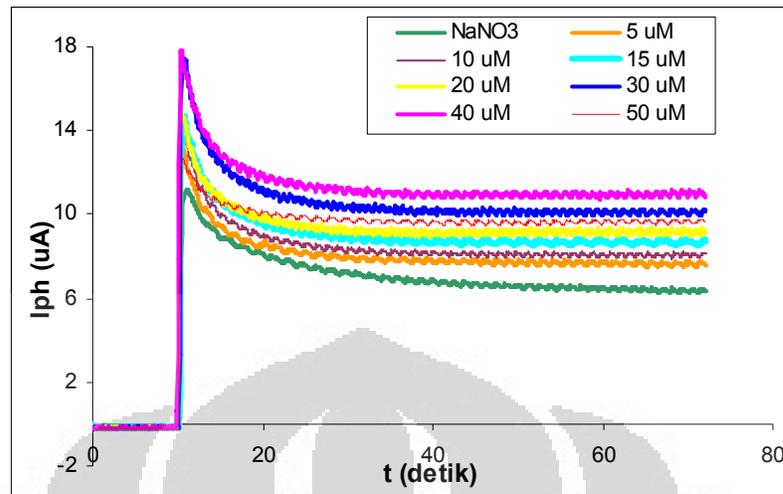
Pada gambar 4.4 (A) dapat terlihat semakin tinggi konsentrasi larutan, nilai Q yang dihitung juga akan semakin besar. Hal ini bersesuaian dengan hukum faraday yang menjelaskan bahwa nilai Q sebanding dengan konsentrasi,  $Q = nFVC$ . Nilai Q akan terus naik sampai pada konsentrasi tertentu. Setelah konsentrasi tersebut, nilai Q akan turun walaupun

konsentrasi terus ditambah. Hal ini sejalan dengan kejadian pada gambar 4.3 (A) dimana terjadi kejenuhan Iph pada konsentrasi 40  $\mu\text{M}$ .

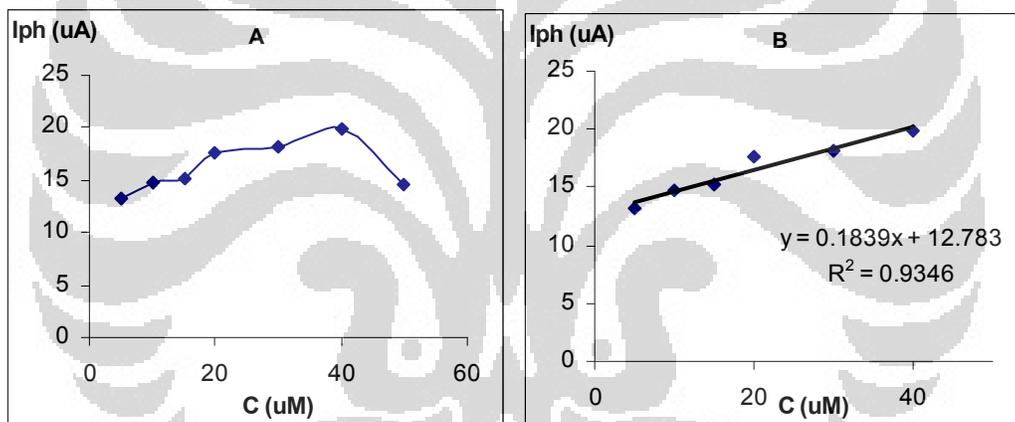
Pada konsentrasi tinggi kemungkinan penangkapan *photohole* oleh senyawa LAS menjadi lebih sulit akibat akumulasi dari LAS atau intermedietnya yang teradsorb kuat pada permukaan sehingga menutup sisi aktif dari katalis. Diketahui bahwa LAS memiliki struktur rantai karbon yang panjang dan juga gugus benzena.<sup>15</sup> Keduanya memiliki probabilitas yang tinggi untuk menutup sisi aktif dari katalis.

Gambar 4.4 (B) juga menjelaskan berlakunya hukum faraday pada sistem fotoelektrokatalisis ini. Dapat terlihat bahwa kenaikan muatan akibat bertambahnya konsentrasi cenderung linear dengan nilai  $R^2 = 0,9483$ . Walaupun nilai  $R^2$  tidak mencapai nilai 0,999, untuk analisis sampel lingkungan nilai ini dianggap cukup.

Respon fotoelektrokimia pada LAS juga berlaku pada surfaktan Sodium Lauril Sulfat (SLS). Sama seperti LAS, SLS adalah surfaktan anionik dengan gugus sulfat pada ujungnya yang bermuatan. Keduanya memiliki panjang rantai yang sama, hanya dibedakan oleh adanya gugus benzena pada LAS, sedangkan SLS hanya terdiri dari rantai karbon jenuh. Adapun respon fotoelektrokimia berupa photocurrent yang dipengaruhi oleh konsentrasi SLS disajikan pada grafik berikut;



Gambar 4.5 Respon Arus Photocurrent pada SLS



Gambar 4.6 (A) Kecenderungan Kenaikan *initial photocurrent* (Iph) Seiring Kenaikan Konsentrasi, (B) Linearitas Iph terhadap Konsentrasi

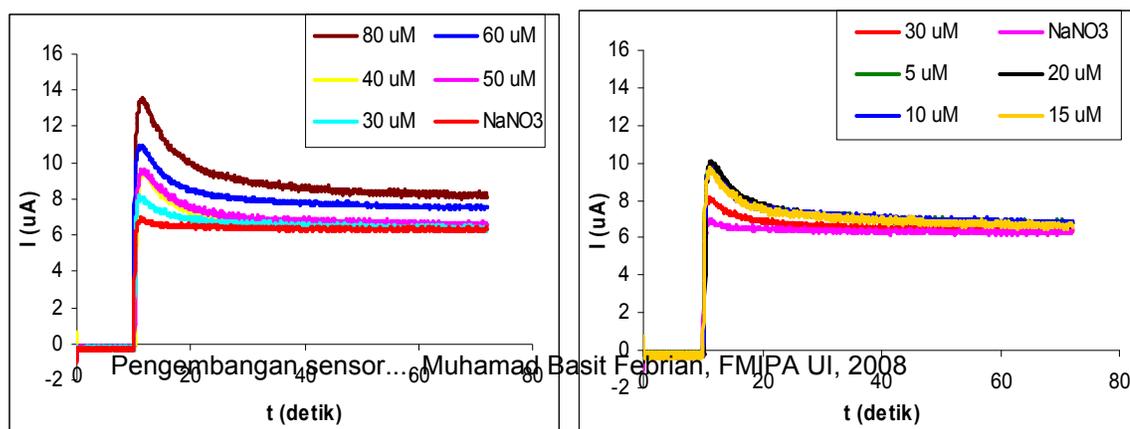
Karakteristik respon arus pada SLS tidak berbeda jauh bila dibandingkan dengan respon pada LAS, karena pada dasarnya keduanya adalah surfaktan jenis anionik. Kenaikan arus pada SLS mencapai titik jenuh pada konsentrasi 40 uM, sedangkan LAS pada 50 uM, kemungkinan disebabkan oleh panjang rantai keduanya yang hampir sama. Yang membedakan antara keduanya adalah pada hubungan antara konsentrasi dengan respon arusnya. Pada

SLS dijumpai respon arus yang lebih sensitif, ditandai dengan nilai slope yang lebih besar dibandingkan LAS. Walaupun demikian, linearitas pada LAS ( $R^2 = 0,9503$ ) lebih besar dibandingkan linearitas pada SLS ( $R^2 = 0,9346$ ).

Hubungan antara arus mula fotoelektrokatalik (*initial photocurrent / I<sub>ph</sub>*) memang telah diketahui berbanding lurus dengan konsentrasi, namun belum ditemukan rumusan umum yang menghubungkan antara keduanya untuk keseluruhan zat uji. Kemungkinan penyebab dari perbedaan sensitifitas antara keduanya dalam hal di atas adalah terkait dengan adanya rantai samping benzena pada LAS, sedangkan pada SLS tidak dijumpai. Adanya struktur aromatik yang khas, menyebabkan kesulitan untuk melakukan degradasi secara spontan.<sup>3</sup> Struktur tersebut juga menghambat daya hantar larutan akibat kemampuan resonansinya terhadap radikal, *hole* atau elektron yang tertangkap oleh intermediet benzena ini.

#### 4.3.2 Respon Fotoelektrokimia Pada Surfaktan Golongan Kationik

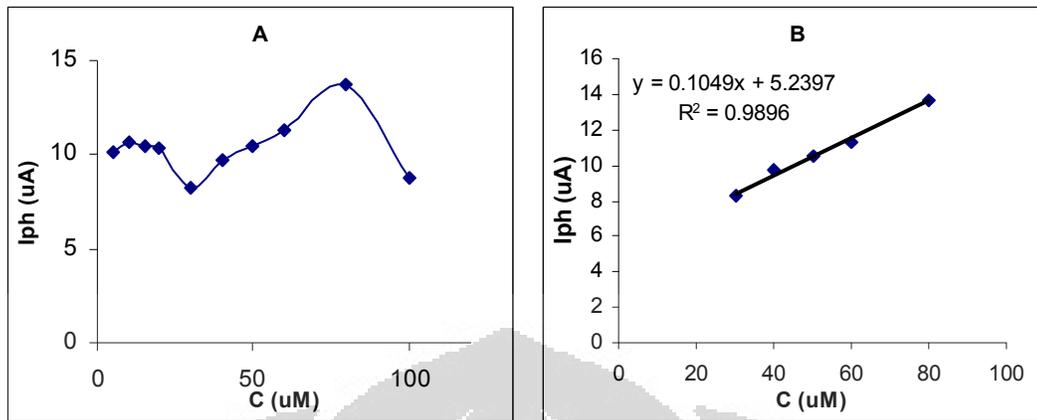
Pada percobaan ini, digunakan surfaktan Heksadesiltrimetil Amonium Bromida (HDTMA-Br). HDTMA-Br banyak digunakan pada produk rumah tangga yang memiliki kemampuan antiseptik.<sup>22</sup> Di dalam air, HDTMA-Br akan terionisasi menjadi  $\text{HDTMA}^+$  dan  $\text{Br}^-$ . Rantai alifatik yang dimiliki surfaktan ini tidak jauh berbeda dengan yang dimiliki SLS, namun lebih panjang empat



atom karbon. Kondisi pengukuran yang dilakukan terhadap HDTMA-Br tidak berbeda dengan kondisi pengukuran pada surfaktan lainnya. Adapun respon fotoelektrokimia dari HDTMA-Br ini ditampilkan pada grafik berikut;

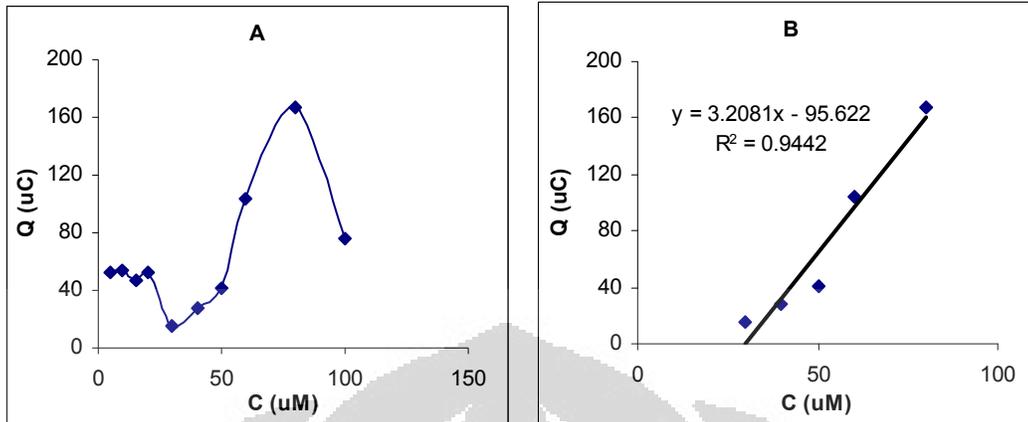
Gambar 4.7 Respon Arus *Photocurrent* Pada HDTMA-Br

Grafik photocurrent HDTMA-Br memiliki karakteristik yang sama dengan yang dimiliki oleh surfaktan anionik seperti LAS dan SLS. Dengan demikian, mekanisme pembentukan arus *photocurrent* dan degradasi HDTMA-Br secara umum sama dengan mekanisme pada LAS dan SLS. Salah satu perbedaan antara karakteristik antara surfaktan kationik ini dengan surfaktan anionik adalah respon arusnya cenderung lebih rendah pada HDTMA-Br. Dari grafik dapat terlihat bahwa hal ini terutama disebabkan oleh arus background, yaitu arus oksidasi fotokatalitik air dan elektrolit  $\text{NaNO}_3$  telah menurun (sekitar 6  $\mu\text{A}$ , pada pengukuran LAS sekitar 10  $\mu\text{A}$  dan pada SLS 8  $\mu\text{A}$ ). Dengan menurunnya arus background ini, otomatis seluruh arus oksidasi total HDTMA-Br akan turun. Arus background memang cenderung berbeda-beda setiap pengukuran, karena kinerja dari katalis  $\text{TiO}_2$  dapat dipengaruhi oleh berbagai variabel yang tidak terkontrol seperti suhu dan sisa adsorbat yang masih menempel pada sisi katalis.



Gambar 4.8 (A) Kecenderungan Kenaikan *initial photocurrent* (I<sub>ph</sub>) Seiring Kenaikan Konsentrasi, (B) Linearitas I<sub>ph</sub> terhadap Konsentrasi

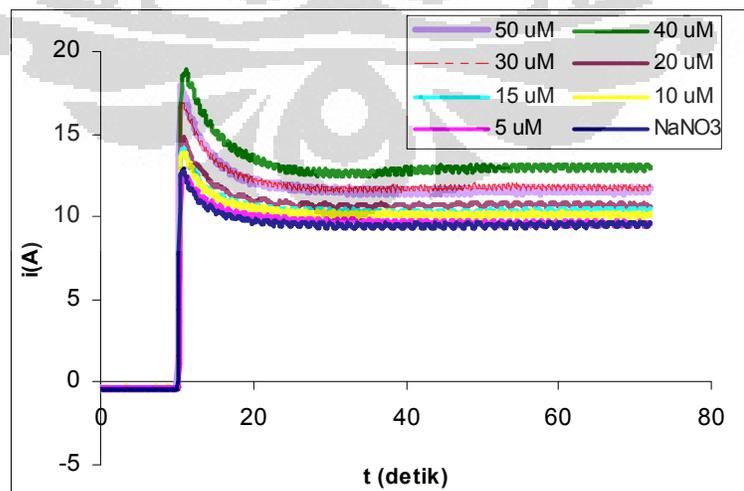
Dari grafik di atas, dapat diamati bahwa respon arus yang naik secara linear seiring kenaikan konsentrasi HDTMA-Br berada pada rentang konsentrasi 30 μM sampai 80 μM. Linearitas cukup baik ditandai dengan nilai  $R^2 = 0,9896$ . HDTMA-Br dalam hal respon arus terhadap konsentrasi memberikan fenomena berbeda dibandingkan LAS dan SLS. Pada konsentrasi lebih rendah dari 30 μM, respon arus justru cenderung meningkat dan konstan. Batas konsentrasi tertinggi pada daerah linearitas HDTMA-Br juga lebih besar dibanding surfaktan anionik, yakni 80 μM. Pada hubungan antara muatan terhadap konsentrasi surfaktan kationik (Gambar 4.9), juga menunjukkan gejala yang sama. Hal ini dapat dipahami karena muatan sendiri adalah integral dari arus *photocurrent*.



Gambar 4.9 (A) Kecenderungan Kenaikan Q Seiring Kenaikan Konsentrasi, (B) Linearitas Q terhadap Konsentrasi.

#### 4.3.3 Respon Foelektrokimia Pada Surfaktan Golongan Nonionik

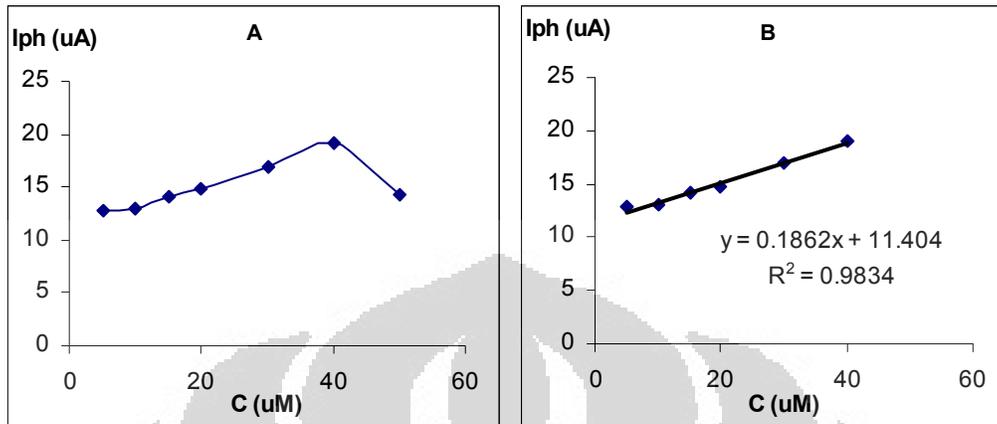
Surfaktan nonionik *4-octylphenol polyethoxylate* yang terkenal dengan nama dagang Triton X-100, diuji untuk diamati respon fotoelektrokimianya. Kondisi percobaan dibuat serupa dengan kondisi pada pengujian surfaktan yang lain. Adapun bentuk respon *photocurrent* yang muncul pada potensiostat pada berbagai konsentrasi Triton X-100 dapat dilihat pada grafik di bawah ini;



Gambar 4.10 Respon Foelektrokimia Pada triton X-100

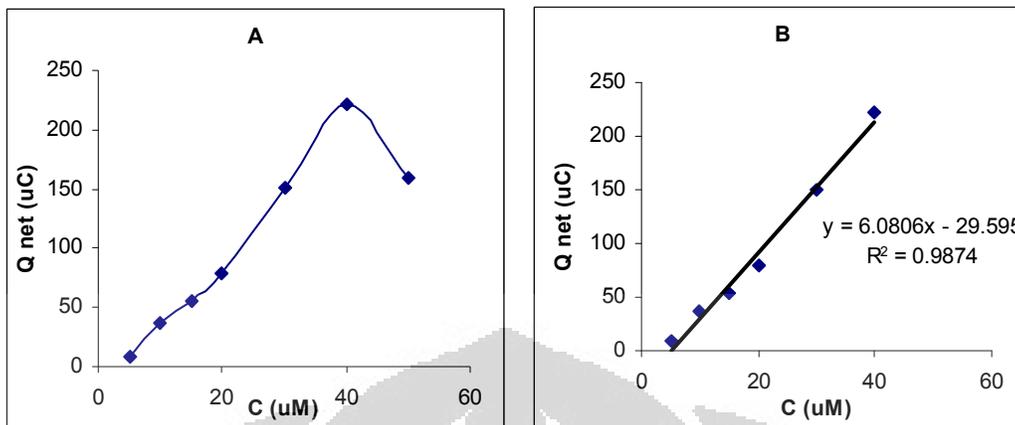
Proses fotoelektrokatalisis pada Triton X-100 kemungkinan besar sama dengan proses yang terjadi pada surfaktan lain, mengingat respon arus *photocurrent* pada triton X-100 tidak berbeda dengan grafik serupa pada surfaktan jenis lain. Dengan demikian dapat dikatakan bahwa sensor COD berbasis fotokatalitik ini 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<sub>2</sub> dan H<sub>2</sub>O melalui proses fotokatalisis menggunakan TiO<sub>2</sub>.<sup>22</sup> Pada percobaan ini, proses berkurangnya triton X-100 akibat degradasi fotoelektrokatalitik, teramati melalui proses evolusi *photocurrent*, dimana pada awalnya terjadi lonjakan pada *initial photocurrent* (Iph) 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.<sup>22</sup> 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.



Gambar 4.11 (A) Kecenderungan Kenaikan *initial photocurrent* (Iph) Seiring Kenaikan Konsentrasi, (B)Linearitas Iph terhadap Konsentrasi

Pada triton X-100, teramati bahwa batas linearitas antara Iph dan konsentrasi berada pada kisaran 5 uM sampai 40 uM, sama seperti yang dijumpai pada LAS. Demikian pula saat nilai Q dihitung dan ditabulasikan, akan terlihat kenaikan Q seiring kenaikan konsentrasi triton X-100 seperti pada gambar 4.12.



Gambar 4.12 (A) Kecenderungan Kenaikan Q Seiring Kenaikan Konsentrasi, (B) Linearitas Q terhadap Konsentrasi

#### 4.3.4 Respon Sensor COD terhadap Seluruh Surfaktan, Tinjauan

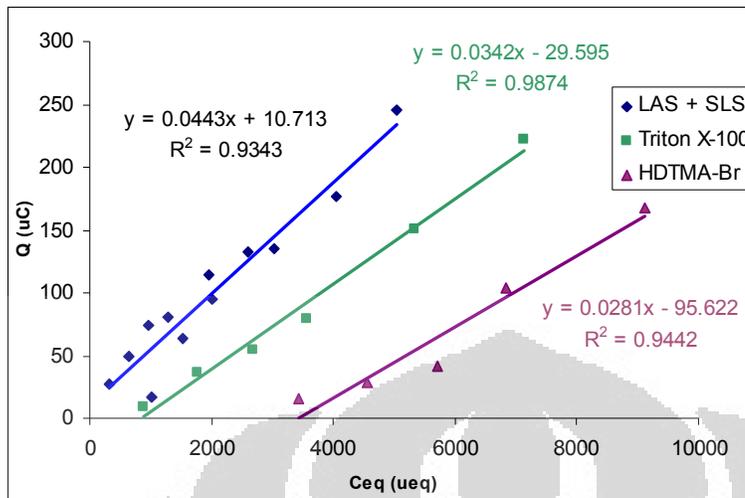
##### Hubungan

##### Konsentrasi Ekuivalen terhadap muatan

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

$$C_{eq} = nC = (4y-2j+m-3k-q) C^1$$

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



Gambar 4.13 Hubungan antara konsentrasi ekivalen dengan muatan untuk berbagai surfaktan.

Fenomena yang diamati pada grafik 4.13 menunjukkan pengaruh dari muatan 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.<sup>26</sup>

Dari grafik 4.12 tersebut dapat terlihat bahwa sensor COD memberikan respon yang berbeda terhadap tiap jenis surfaktan. Faktor utama yang membedakan respon itu adalah muatan. Surfaktan jenis anionik terlihat memiliki slope paling besar dibanding surfaktan lain, menandakan respon COD sensitif terhadap surfaktan jenis ini, disusul kemudian oleh surfaktan nonionik dan surfaktan kationik.

Penyebab dari perbedaan ini adalah pemberian bias positif pada elektroda kerja ITO/  $TiO_2$ . Dengan bias tersebut, elektroda kerja menjadi memiliki medan listrik positif. Surfaktan anionik yang bermuatan negatif, akan semakin mudah teradsorb pada permukaan  $TiO_2$ . Dengan semakin efektifnya

proses adsorpsi, senyawa organik yang terdegradasi akan semakin banyak pula, akibatnya akan terjadi kenaikan pada muatan yang ditunjukkan dengan nilai slope yang besar.

Surfaktan jenis kationik terlihat memiliki slope yang paling kecil. Hal ini menandakan surfaktan jenis kationik lebih sukar didegradasi oleh sensor COD. Penjelasan dari fenomena ini berkebalikan dari efek yang terjadi pada surfaktan jenis anionik. Medan positif pada  $\text{TiO}_2$  menghalangi molekul  $\text{HDTMA}^+$  untuk teradsorb pada permukaan  $\text{TiO}_2$  akibat tolakan muatan sejenis, padahal sebagian besar proses reaksi dengan katalis heterogen berlangsung pada permukaan katalis tersebut. Karena sukar teradsorb, sebagian besar degradasi berlangsung melalui mekanisme penyerangan oleh gugus hidroksil radikal, sementara oksidasi langsung oleh *hole*, kecil kemungkinannya untuk berlangsung. Penelitian tentang efek pH terhadap muatan dari permukaan  $\text{TiO}_2$  dan pengaruhnya terhadap proses degradasi surfaktan bermuatan negatif, juga dapat dijadikan acuan penyebab rendahnya slope HDTMA-Br dibanding surfaktan lainnya. Pada penelitian tersebut, teramati bahwa semakin basa pH larutan, jumlah surfaktan anionik yang terdegradasi semakin sedikit karena pada pH di atas  $\text{pH}_{\text{zpc}}$  permukaan  $\text{TiO}_2$  menjadi bermuatan negatif.<sup>23</sup> Muatan negatif ini menyebabkan surfaktan anionik itu sukar teradsorb dan proses degradasi menjadi terhambat. Dalam kasus surfaktan kationik HDTMA-Br, terjadi hal yang berkebalikan dengan penelitian tersebut.

Penyebab lain dari fenomena rendahnya slope HDTMA-Br juga dapat ditinjau dari anion yang berada pada larutan. Counterion HDTMA<sup>+</sup>, yakni Br<sup>-</sup>, merupakan salah satu *radical scavenger*. Adanya *radical scavenger* dapat mengurangi efektifitas penyerangan OH radikal terhadap senyawa organik.<sup>23,24</sup>

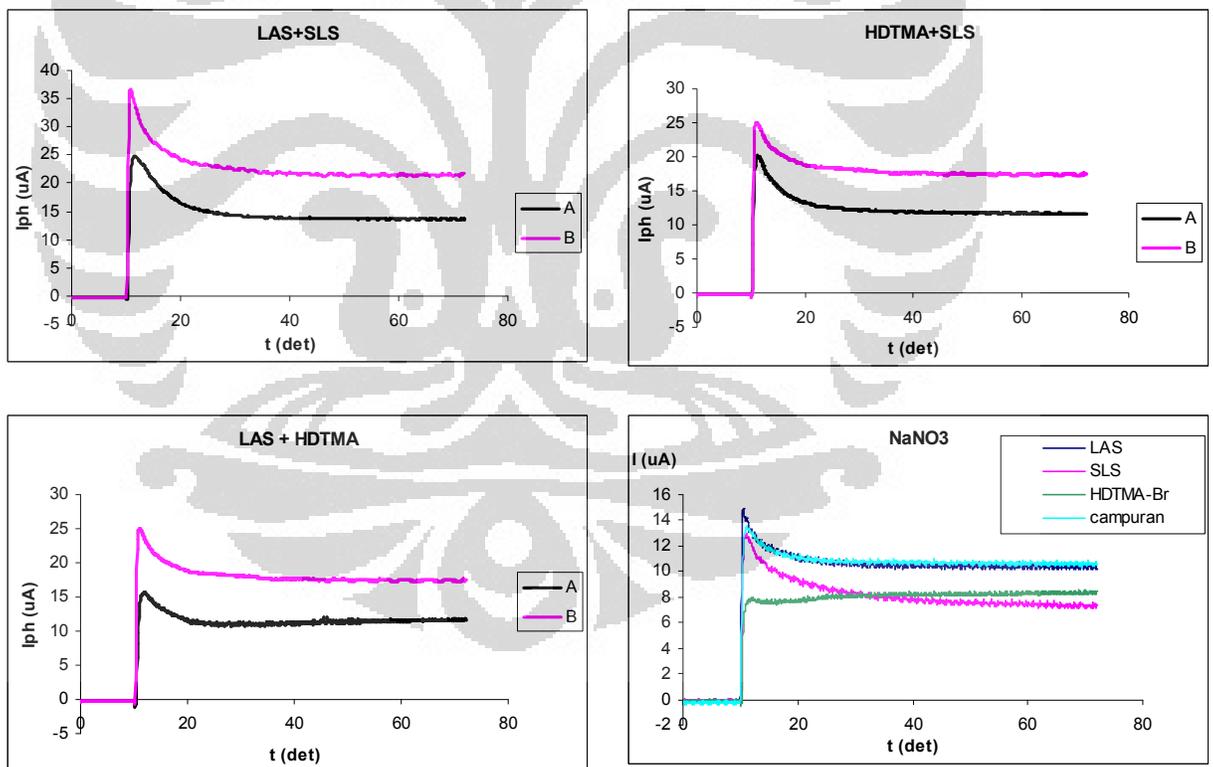
Untuk surfaktan nonionik, posisinya berada di antara surfaktan kationik dan anionik. Proses adsorpsi dari surfaktan nonionik ini secara nyata dipengaruhi oleh interaksi antara surfaktan tersebut dengan permukaan TiO<sub>2</sub>, sementara ditinjau dari sisi muatan, pengaruhnya cukup kecil bagi triton X-100. Panjang rantai alkil dari triton X-100 bisa menjadi alasan mengapa senyawa ini memiliki slope yang lebih rendah dari surfaktan anionik. Semakin panjang rantai karbon, tahapan pada mekanisme degradasi senyawa organik semakin banyak.<sup>22</sup> Akibatnya reaksi berlangsung lebih lama dan respon arus akan lebih kecil.

#### **4.3.5. Respon Sensor COD Terhadap Campuran Surfaktan**

Pada sampel air dari lingkungan sering dijumpai bahwa surfaktan yang terlarut di dalamnya tidaklah selalu terdiri dari satu jenis surfaktan. Kebanyakan sampel air tersebut mengandung dua atau lebih beberapa jenis surfaktan. Untuk meneliti respon sensor COD terhadap jenis sampel air tersebut, serangkaian pengujian terhadap larutan yang mengandung campuran dua surfaktan telah dilakukan. Adapun campuran yang diuji yakni campuran antara surfaktan LAS dengan SLS, LAS dengan HDTMA-Br dan

SLS dengan HDTMA-Br. Adapun masing-masing surfaktan di dalam larutan uji memiliki konsentrasi sebesar 20  $\mu\text{M}$ . Kondisi pengukuran disesuaikan dengan pengujian yang telah dilakukan sebelumnya.

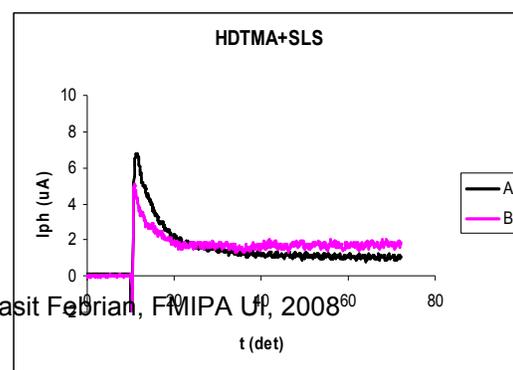
Hasil yang diharapkan dari pengukuran terhadap campuran ini adalah respon *photocurrent* yang muncul merupakan jumlah dari *photocurrent* masing-masing komponen penyusun campuran bila diukur secara mandiri. Dari pengukuran yang telah dilakukan, didapatkan grafik antara respon *photocurrent* terhadap waktu yang sejenis dengan grafik yang didapatkan pada pengujian respon beberapa surfaktan.

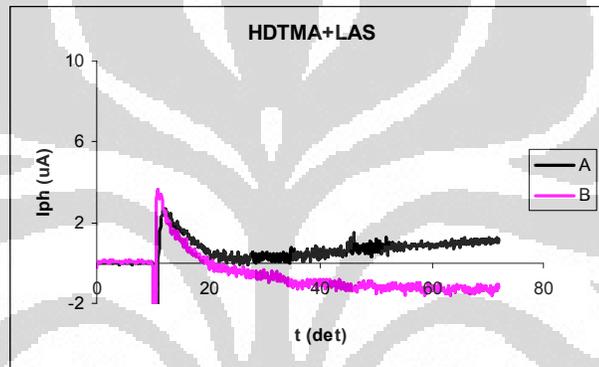
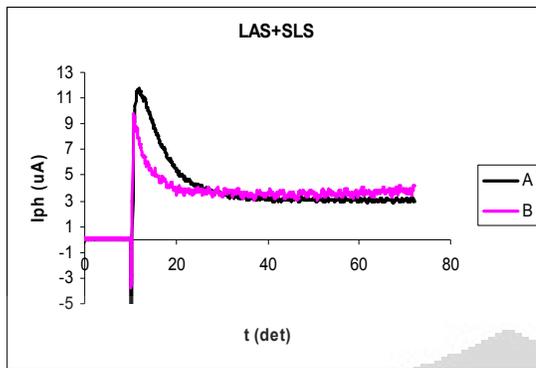


Gambar 4.14 Respon *photocurrent* campuran beberapa surfaktan, A. Hasil Pengukuran Larutan Campuran, B. Hasil Penjumlahan Respon Pada Pengukuran Senyawa Tunggal

Gambar 4.14 menunjukkan hasil pengukuran dari larutan yang mengandung campuran beberapa surfaktan. Grafik ini kemudian dibandingkan dengan grafik hasil perhitungan penjumlahan respon *photocurrent* surfaktan penyusun campuran tersebut. Idealnya, kedua grafik akan berimpit bila sensor COD mampu untuk merespon beberapa campuran secara bersamaan. Namun dari grafik yang didapat hasil tersebut tidak didapatkan. Penyebab dari fenomena ini adalah perbedaan dari arus background (arus NaNO<sub>3</sub>) yang menyusun tiap-tiap pengukuran. Diketahui bahwa pada setiap pengukuran, arus background yang dihasilkan akan berbeda-beda tergantung pada kondisi pengukuran dan jenis zat yang diuji. Dari grafik respon NaNO<sub>3</sub> terlihat bahwa setiap pengukuran memiliki arus background masing-masing. Arus background dari larutan campuran paling mendekati arus background dari LAS. Namun untuk surfaktan lainnya, arus backgroundnya cukup jauh dibandingkan arus background larutan campuran.

Untuk membuktikan hal ini, data pengukuran respon arus tiap larutan uji yang didapat dari potensiostat terlebih dahulu dikurangi arus background yang diperoleh melalui pengukuran blanko, yakni larutan NaNO<sub>3</sub> 0,1 M. Setelah melakukan langkah tersebut, arus netto diplot terhadap waktu. Hasil yang diperoleh menunjukkan bahwa arus netto dari larutan campuran surfaktan tidak berbeda jauh dari penjumlahan arus netto hasil pengukuran surfaktan secara mandiri.





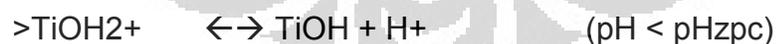
Gambar 4.15 Respon *photocurrent* campuran beberapa surfaktan, setelah dilakukan pengolahan data A. Hasil Pengukuran Larutan Campuran, B. Hasil Penjumlahan Respon Pada Pengukuran Senyawa Tunggal

Gambar 4.15 menunjukkan bahwa sensor COD menunjukkan respon yang sama untuk setiap pengukuran terhadap berbagai jenis surfaktan. Hal ini menunjukkan proses degradasi pada campuran berbagai surfaktan berlangsung seperti saat surfaktan tersebut didegradasi secara terpisah. Dengan demikian, dapat dikatakan sensor COD tidak sensitif terhadap salah satu surfaktan saja.

#### 4.4 Pengaruh pH Terhadap Proses Fotoelektrokatalisis Surfaktan

Pada penelitian ini telah dilakukan variasi pH terhadap larutan uji LAS 40uM untuk melihat pengaruh dari nilai pH larutan terhadap proses fotoelektrokatalisis. Penagturan pH dilakukan dengan HNO<sub>3</sub> dan NaOH, serupa dengan penelitian yang dilakukan Jiang, D. Adapun kondisi pengukuran seperti scan rate dan potensial kerja dibuat serupa dengan kondisi pada pengukuran respon fotoelektrokimia pada beberapa surfaktan. Pengaruh dari variasi pH tersebut diamati melalui respon fotoelektrokimia.

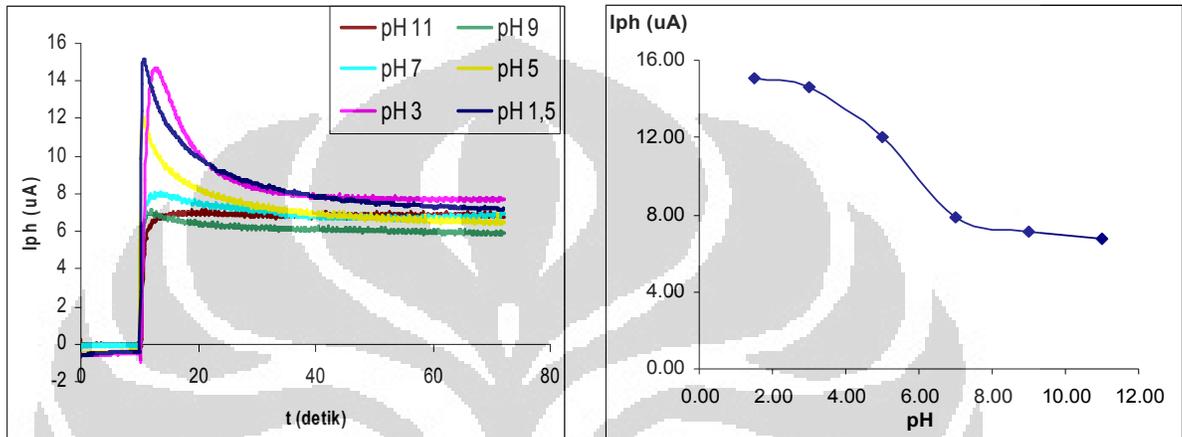
TiO<sub>2</sub> ketika kontak dengan air akan memiliki sifat amfoter. Gugus hidroksil pada permukaan TiO<sub>2</sub> berperan dalam kesetimbangan asam basa yang dapat menentukan jenis muatan pada permukaan TiO<sub>2</sub>.<sup>19</sup> Hal ini menjadikan nilai pH sangat mempengaruhi proses adsorpsi senyawa bermuatan pada permukaan TiO<sub>2</sub> tersebut. pH dimana permukaan oksida tidak bermuatan didefinisikan sebagai pH *zero point charge* (pHzpc), untuk TiO<sub>2</sub> nilainya sekitar 7. Perubahan pH dibawah atau diatas nilai pHzpc akan merubah muatan dari permukaan TiO<sub>2</sub> tersebut. Permukaan TiO<sub>2</sub> dalam media air akan terhidroksilasi menjadi TiOH yang dapat terprotonasi atau terdeprotonasi sesuai persamaan berikut;<sup>23</sup>



Pada pH < pHzpc, permukaan katalis TiO<sub>2</sub> bermuatan positif, sedangkan pada pH > pHzpc permukaan katalis TiO<sub>2</sub> mempunyai muatan listrik negatif. Dengan demikian, pada kondisi asam, adsorpsi senyawa atau

spesi bermuatan negatif cenderung lebih mudah dan sebaliknya pada kondisi basa, katalis lebih mudah untuk mengabsorb spesi bermuatan positif.

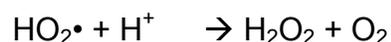
Grafik di bawah ini memperlihatkan hasil yang diperoleh dari pengukuran respon *photocurrent* larutan uji pada berbagai pH.



Gambar 4.16 Respon Fotoelektrokimia dengan pengaruh pH  
Dari Gambar 4.16 tersebut, dapat teramat bahwa pada kondisi asam, nilai Iph cenderung lebih tinggi dibanding pada kondisi basa. Bentuk grafik respon arus terhadap waktu terlihat lebih baik pada pH rendah, ditandai dengan lonjakan Iph dan terbentuknya steady state. Semakin tinggi pH, nilai Iph semakin menurun. Hal ini sejalan dengan keterangan sebelumnya yang menjelaskan efek pH terhadap perubahan muatan  $\text{TiO}_2$  pada larutan berair. Pada suasana asam, muatan  $\text{TiO}_2$  yang sudah diberi bias positif, akan semakin bertambah positif akibat efek pH yang asam. Dengan demikian, akan semakin banyak spesi  $\text{LAS}^-$  yang teradsorb pada permukaan katalis  $\text{TiO}_2$ , akibatnya akan semakin banyak senyawa organik yang terdegradasi dan menyebabkan kenaikan pada Iph pada larutan bersuasana asam. Adapun pada kenaikan pH terjadi penurunan yang drastis dari Iph yang

tampak pada rentang pH = 4 sampai pH = 7. Sampai pH = 9, bentuk dari grafik *photocurrent* terhadap waktu, masih menunjukkan proses degradasi senyawa organik yang ditunjukkan dengan adanya puncak I<sub>ph</sub> dan arus steady state yang mendatar. Pada pH diatas pHzpc ini, muatan dari permukaan katalis TiO<sub>2</sub> menjadi lebih negatif dibanding sebelumnya. Akibatnya spesi LAS<sup>-</sup> akan mengalami kesulitan dalam proses adsorpsi pada permukaan katalis sehingga senyawa organik yang terdegradasi menjadi berkurang bila dibandingkan dengan proses pada pH yang lebih asam. Walaupun demikian, bias potensial masih bisa memberikan pengaruh pada permukaan katalis untuk tetap bermuatan positif, sehingga grafik respon arus terhadap waktu masih tampak baik. Adapun pada pH = 11, tidak dijumpai adanya puncak I<sub>ph</sub> pada grafik respon arusnya. Hal ini menunjukkan pada pH tersebut degradasi molekul LAS menjadi sangat sulit. Kemungkinan pada pH tersebut, bias potensial positif yang diberikan pada permukaan katalis tidak dapat menahan laju deprotonasi permukaan TiO<sub>2</sub> sehingga permukaan katalis akan bersifat sangat negatif.

Selain mempengaruhi muatan permukaan katalis, nilai pH juga mempengaruhi konsentrasi ion H<sup>+</sup>. Dalam suasana asam, jumlah ion H<sup>+</sup> yang besar dapat memicu terbentuknya radikal perhidroksil dan hidrogen peroksida akibat keberadaan oksigen dalam larutan.

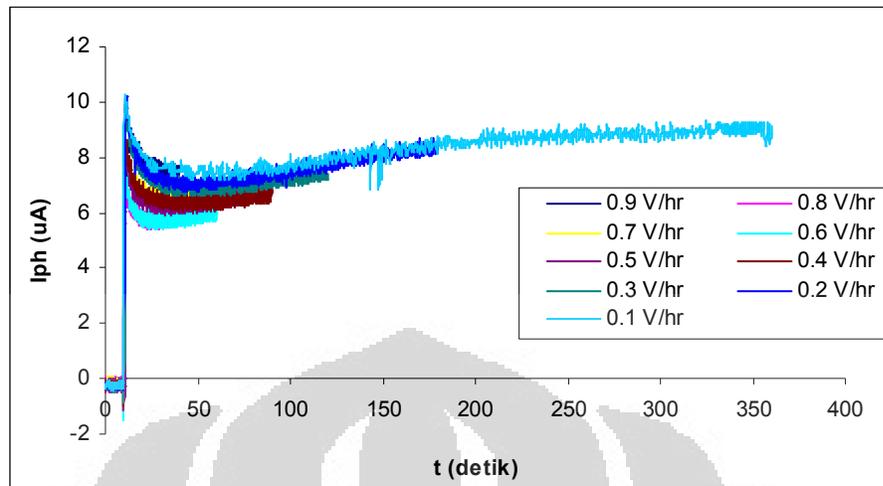


Sebagaimana telah diketahui, radikal perhidroksil dan hidrogen peroksida merupakan oksidator yang sangat membantu pada proses degradasi senyawa organik. Oleh karena itu, semakin banyak radikal perhidroksil dan hidrogen peroksida yang terbentuk, maka akan menambah jumlah spesi aktif yang mampu mendegradasi LAS dan akan menyebabkan kenaikan pada nilai Iph.<sup>23</sup>

#### **4.5 Pengaruh Scan Rate Terhadap Hasil Pengukuran Respon**

##### **Fotoelektrokimia**

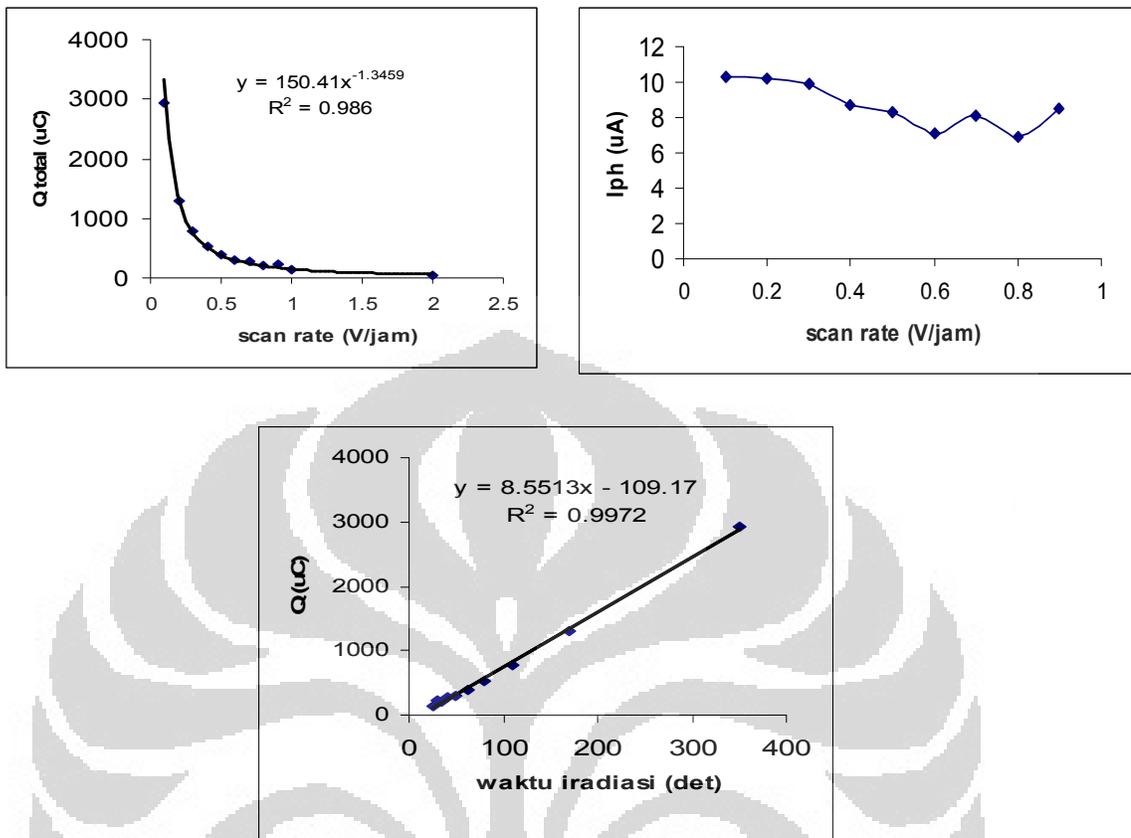
Serangkaian pengukuran dengan sensor COD terhadap larutan uji KHP dengan variasi scan rate, dilakukan untuk melihat pengaruh dari scan rate terhadap hasil pengukuran. Adapun variabel lain, seperti range tegangan dan waktu saat lampu dinyalakan. Pada penelitian sebelumnya, belum dilakukan penelitian tentang pengaruh scan rate terhadap hasil pengukuran. Secara umum, scan rate berkaitan erat dengan waktu analisis dan waktu degradasi dan iradiasi senyawa organik, sehingga sangat mempengaruhi nilai muatan yang diperoleh dari tiap pengukuran.



Gambar 4.17 Grafik Respon *Photocurrent* dengan Variasi Scan Rate, Larutan uji KHP 30  $\mu$ M

Hasil yang ditampilkan Gambar 4.17 menunjukkan bahwa scan rate mempengaruhi bentuk dan evolusi grafik *photocurrent* terhadap waktu. Setelah terjadi *initial photocurrent* pada detik kesepuluh, *photocurrent* perlahan menurun dan membentuk *steady state photocurrent*. *Steady state photocurrent* ini cenderung naik seiring berkurangnya scan rate. Kenaikan dari *steady state photocurrent* ini kemungkinan diakibatkan oleh degradasi lanjut dari intermediet hasil degradasi KHP yang terbentuk karena adanya tambahan waktu degradasi. Saat laju oksidasi intermediet telah sama dengan laju difusinya, akan terjadi kesetimbangan kembali yang diamati pada *steady state photocurrent* yang kembali mendatar pada scan rate rendah.

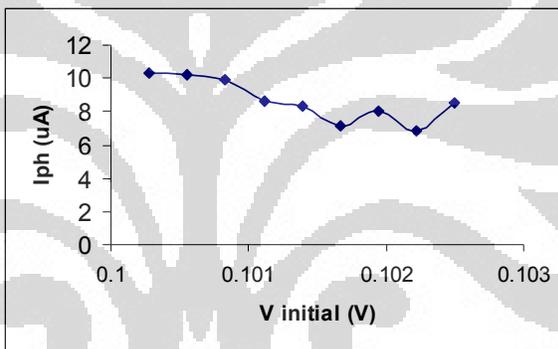
Pada Gambar 4.17 terlihat perubahan scan rate menyebabkan berubahnya *initial photocurrent*. Hal ini akan nampak setelah data dari Gambar 4.17 ditabulasi dan disajikan dalam Gambar 4.18.



Gambar 4.18 Respon fotoelektrokimia pada berbagai scan rate dan waktu iradiasi

Grafik-grafik di atas menjelaskan semakin cepat scan rate, nilai dari initial *photocurrent* akan semakin kecil. Sementara semakin besar scan rate, muatan juga akan semakin besar dengan hubungan eksponensial antara penurunan muatan terhadap kenaikan scan rate. Penyebab dari hubungan ini adalah semakin lambat scan rate, semakin lama waktu degradasi yang tersedia sehingga semakin banyak zat yang terdegradasi. Hal ini ditegaskan dengan grafik muatan terhadap perubahan waktu iradiasi, hubungan keduanya adalah linear positif. Waktu iradiasi didapat dengan cara membagi rentang potensial kerja dengan nilai scan rate.

Penyebab lain yang mungkin menyebabkan adalah perbedaan voltase awal saat degradasi dimulai (saat lampu UV dinyalakan). Lampu UV dinyalakan tepat pada detik kesepuluh pada tiap scan rate, dengan demikian semakin lambat scan rate, voltase saat terjadi lonjakan initial *photocurrent* atau potensial mula fotoelektrokatalisis akan semakin kecil. Bila memakai analogi seperti ini, maka seharusnya semakin lambat scan rate nilai  $I_{ph}$  akan semakin kecil sesuai dengan hukum ohm bahwa  $V \sim I$ , tetapi fenomena yang terjadi justru sebaliknya.



Gambar 4.19 Penurunan  $I_{ph}$  seiring kenaikan potensial mula fotoelektrokatalisis

Posisi dari scan rate 0,5 V/jam yang digunakan pada sebagian besar percobaan ini dalam grafik-grafik di atas, cenderung berada pada daerah tengah. Dapat diamati bahwa nilai muatan yang merupakan output yang paling vital dalam pengukuran dengan sensor COD ini, ternyata kenaikannya berbanding lurus dengan kenaikan waktu iradiasi dan cenderung tidak memiliki nilai optimum pada scan rate tertentu. Pada scan rate 0,5 V/jam, walaupun tidak memiliki nilai maksimum pada  $Q$  dan  $I_{ph}$ , telah teramati adanya hubungan antara muatan dan  $I_{ph}$  dengan konsentrasi berbagai

surfaktan. Dari segi waktu pengukuran, scan rate 0,5 V/jam tidak terlalu lambat ataupun terlalu cepat. Scan rate 0,5 V/jam pada percobaan ini dapat dikatakan ideal untuk pengukuran dengan sensor COD pada penelitian ini.<sup>3</sup>

#### **4.6 Hasil Pengujian Perbandingan Pengukuran COD dengan Metode**

##### **Standar dan Metode Fotoelektrokatalisis**

Sampel uji yang berupa 500 mL LAS 50 uM dengan nilai COD teoritis 40,4 mg/L O<sub>2</sub> diuji dengan dua metode penentuan nilai COD. Pengukuran dilakukan triplo untuk masing-masing metode. Pada metode standar, diperoleh hasil pengukuran nilai COD rata-rata sebesar 41,6 mg/L O<sub>2</sub> dengan simpangan standar 6,4 dan bias dengan nilai teoritis sebesar 2,97 %. Pada metode fotoelektrokatalisis didapatkan nilai COD rata-rata sebesar 47,69 dengan simpangan standar 1,93 dan bias dengan nilai teoritis sebesar 18,04 %. Bias pada pengukuran dengan metode fotoelektrokatalisis cenderung lebih besar daripada bias pada metode standar, hal ini sejalan dengan penelitian yang dilakukan Supriono,<sup>19</sup> yang menemukan kesalahan sebesar 15,6 % terhadap nilai teoritisnya pada pengukuran COD sampel sintesis menggunakan metode fotoelektrokatalisis. Namun, jika ditinjau dari keseragaman data, pengukuran dengan metode fotoelektrokatalisis memiliki data yang lebih presisi dengan standar deviasi sebesar 1,93 jauh lebih kecil dari metode standar yang 6,4. Penyebabnya adalah langkah-langkah pengukuran dengan metode fotoelektrokatalisis lebih sederhana dan waktu analisisnya cepat sehingga kesalahan random dapat diminimalisir

dibandingkan kesalahan pada metode standar yang memiliki beberapa langkah lebih banyak dalam pengukuran COD.

Tabel 4.5 Perbandingan hasil analisis COD antara metode standar dan metode fotoelektrokatalisis

<b>COD teoritis</b>	<b>COD metode dikromat</b>	<b>COD metode fotoelektrokatalisis</b>
<b>40.4</b>	35.20	45.71
	41.60	47.78
	48.00	49.59
<b>rata-rata</b>	<b>41.60</b>	<b>47.69</b>
<b>std deviasi</b>	<b>6.40</b>	<b>1.94</b>
bias dengan COD teoritis	2,97%	18,05%

Dari data Tabel 4.5, dilakukan uji statistik untuk mengetahui apakah kedua data tersebut berbeda secara signifikan. Uji yang dilakukan untuk keperluan seperti ini adalah uji t (*t-test*).

Setelah dilakukan uji t, didapatkan nilai t hitung untuk data tersebut adalah 1,269. Bila dibandingkan dengan nilai t pada tabel dengan level kepercayaan 95,5%, maka akan didapat nilai t hitung < t tabel (1,269 < 2,776). Dengan demikian dapat ditarik suatu kesimpulan kedua data hasil pengukuran, baik dengan metode fotoelektrokatalisis maupun metode standar, tidak berbeda secara signifikan.

## BAB V

### KESIMPULAN DAN SARAN

#### 5.1 Kesimpulan

Dari hasil penelitian ini dapat diambil beberapa kesimpulan sebagai berikut:

1. Telah berhasil dikembangkan suatu COD probe untuk analisis kebutuhan oksigen kimiawi (Chemical Oxygen Demand) secara fotoelektrokatalisis, dimana nilai muatan sebagai hasil integrasi photocurrent dalam rentang waktu beberapa detik sebanding dengan kandungan zat organik surfaktan dalam air dan dapat dikonversikan menjadi nilai COD
2. Pada rentang konsentrasi yang rendah ( 5  $\mu\text{M}$  s/d 50  $\mu\text{M}$  ), sinyal (*photocurrent*) dari sel fotoelektrokatalisis terhadap larutan surfaktan LAS, SLS, HDTMA-Br dan Triton X-100 menghasilkan hubungan linier antara muatan dengan konsentrasi zat organik. Fenomena ini dijadikan sebagai dasar untuk menghitung nilai COD
3. Secara umum, apabila nilai muatan diplotkan terhadap konsentrasi ekuivalen, akan menghasilkan hubungan yang proporsional dan segaris untuk surfaktan yang sejenis (anionik, misalnya LAS dan SLS). Namun untuk surfaktan kationik dan non ionik (triton X-100 , HDTMA-Br) terjadi penyimpangan.
4. Aktivitas fotokatalitik dalam sistem fotoelektrokatalisis yang dikembangkan bertambah seiring dengan turunnya nilai pH

5. Arus mula cahaya (initial photocurrent) dan muatan pada proses degradasi fotoelektrokatalitik cenderung naik seiring dengan penurunan scan rate.
6. Hasil pengukuran dengan metode fotoelektrokatalisis terhadap sampel surfaktan dengan nilai COD teoritis 40,4 mg/L O<sub>2</sub> adalah  $47,69 \pm (3 \times 1,94)$  dengan bias sebesar 18,05 %
7. Didapatkan suatu kesimpulan hasil pengukuran nilai COD antara metode standar dan metode fotoelektrokatalisis tidak berbeda secara signifikan dengan melakukan uji t

## 5.2 Saran

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

1. Zhao, H., Jiang, D., Zhang, S., Catterall, K., John, R., Development of a Direct photoelectrochemical Method for Determination of Chemical Oxygen Demand, *Anal. Chem.* **2004**, 76, 155-160
2. Zhang, S., Jiang, D., Zhao, H., Development of Chemical Oxygen Demand on-line Monitoring System Based on a Photoelectrochemical Degradation Principle. *ACS*, **2006**
3. Jiang, D., *Studies of Photocatalytic Processes at Nanoporous TiO<sub>2</sub> Film Electrodes by Photoelectrochemical Techniques and Development of a Novel Methodology for Rapid Determination of Chemical Oxygen Demand*, Griffith University, **2004**
4. Lee, K-h, Ishikawa, T., McNiven, S.J., Nomura, Y., Horatsuka, A., Sasaki, S., Arikawa, Y., Karube, I. *Analytica Chimica Acta*, **1999**, 398, 161-171
5. Rossler-Fromme, R., Scholz, F., Fesenius. *J. Anal. Chem.* **1996**. 356, 197-201
6. Kamat, P. V., Photochemistry on Nonreactive and Reactive (Semiconductor) Surface, *Chem. Rev*, 93, **1993**, 267-300
7. Serpone, N., Pelizzetti, e., *Photocatalysis, Fundamentals and Applications*, John Wiley & Sons, New York, **1989**

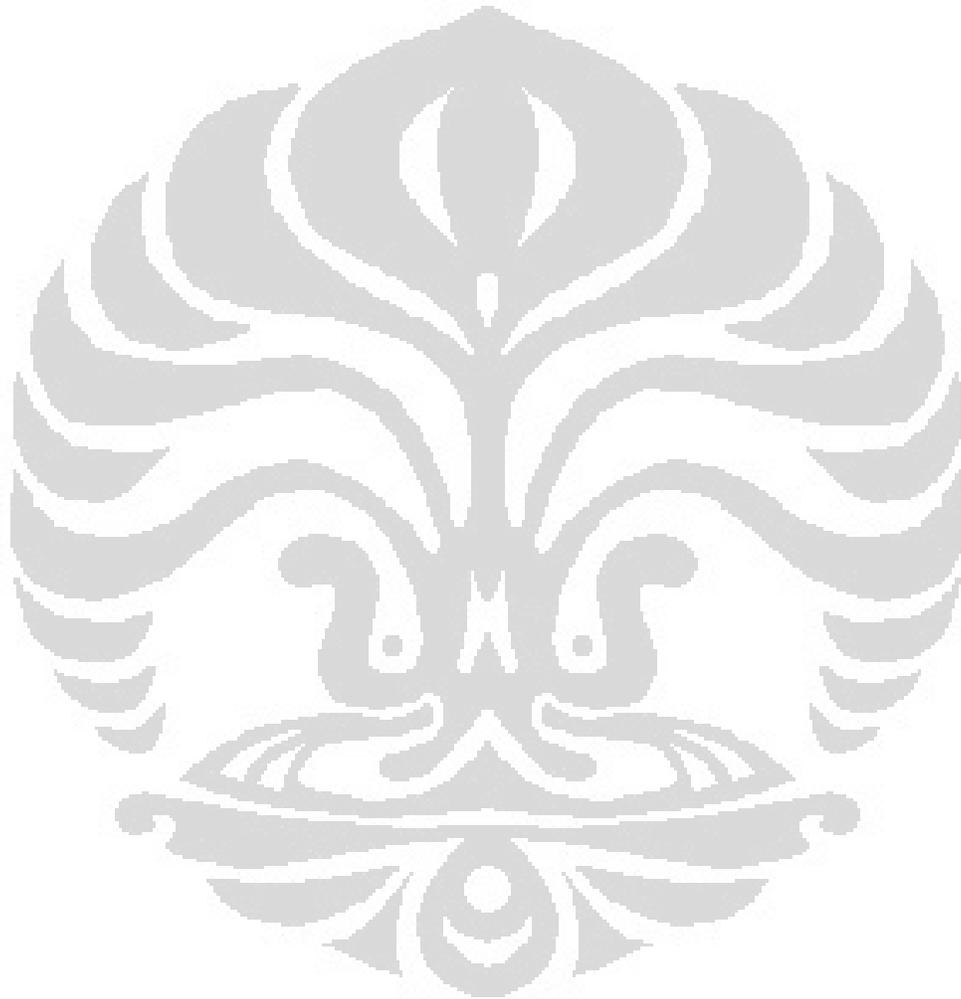
8. Matthews, R. W., Photooxidation of Organic Impurities in Water Using Thin Films of Titanium Dioxide. *J. Phys. Chem.*, 91, **1987**, 3328-3333.
9. Terzian, R & Serpon., Heterogeneous Photocatalyzed Oxidation of Cresote Components: Mineralization of Xylenols by Illuminated TiO<sub>2</sub> in Oxygenated Aqueous Media, *J Photochem. Photobiol. A: Chemistry.*, 89, **1998**, 163-175
10. Hoffmann, M. R., Martin, S. T., Choi, W., & Bahnemann, D. W., Environmental Application of Semiconductor Photocatalysis, *Chem. Rev.* 95, **1995**, 69-96
11. Dijkstra, M. F. J., Ponneman, H. J., Wilkenman, J. G. M., Kelly, J. J., & Beenackers, A. A. C. M., Modelling The Photocatalytic Degradation of Formic Acid in A Reactor with Immobilized Catalyst, *Chem. Eng. Sci.*, 57, **2002**, 131-141
12. Fujishima, A., Hashimoto, K., & Wanatabe, T., *TiO<sub>2</sub> Photocatalysis Fundamental and Application*, BKC, Inc, Japan **1999**
13. Anderson, M, A., Kim, D. H., Solution factors affecting the photocatalytic and photoelectrocatalytic degradation of formic acid using supported TiO<sub>2</sub> thin films, *J. Photochem. Photobiol. A:* **1996**, 221-229
14. APHA, Standard Methods for Examination of Water & Waste Water, 18<sup>th</sup> Ed. Washington, **1992**

15. OECD SIDS, SIDS Initial Assessment Reports : Linier Alkylbenzene Sulfonate (LAS), *UNEP Publication*. **2005**
16. OECD SIDS, SIDS Initial Assessment Reports : Sodium Dodecyl Sulfate (SDS), *UNEP Publication*. **2005**
17. Malinckrodt. Inc, MSDS : Hexadecyltrimethylammonium bromide. Environment Health & Safety (USA).**2004**
18. Supriyono, *Pengembangan COD (Chemical Oxygen Demand) Probe Berbasis Fotoelektrokatalisis*. Universitas Indonesia.**2007**
19. Huang, Shu-Chuan, *Morphology of and Surface Modification by TiO<sub>2</sub> deposits on a Porous Ceramic Substrate*, National Tsing-Hua University. **1999**
20. Cao, Guozhong. Nanoparticle and Nanomaterials, Synthesis, Properties and Application. Imperial College Press. **2003**
21. Gunlazuardi, Jarnuzi. Bahan Kuliah Fotokatalisis. Kimia FMIPA UI. **2003**
22. Castillo. M, *Identification of Photocatalytic Degradation Products of Nonionic Surfactants*. Fresenius J Anal Chem. **2001**. 369 : 620-628
23. Yolanda. Ike, Degradasi LAS secara fotokatalisis dengan TiO<sub>2</sub> yang diimmobilisasi pada dinding bagian dalam kolom gelas. Universitas Indonesia. **2006**
24. Selcuk, Huseyin. *Photoelectrocatalytic humic acid degradation kinetics and effect of pH, applied potential and inorganic ions*. J Chem Technol Biotechnol **2003**. 78: 979-984

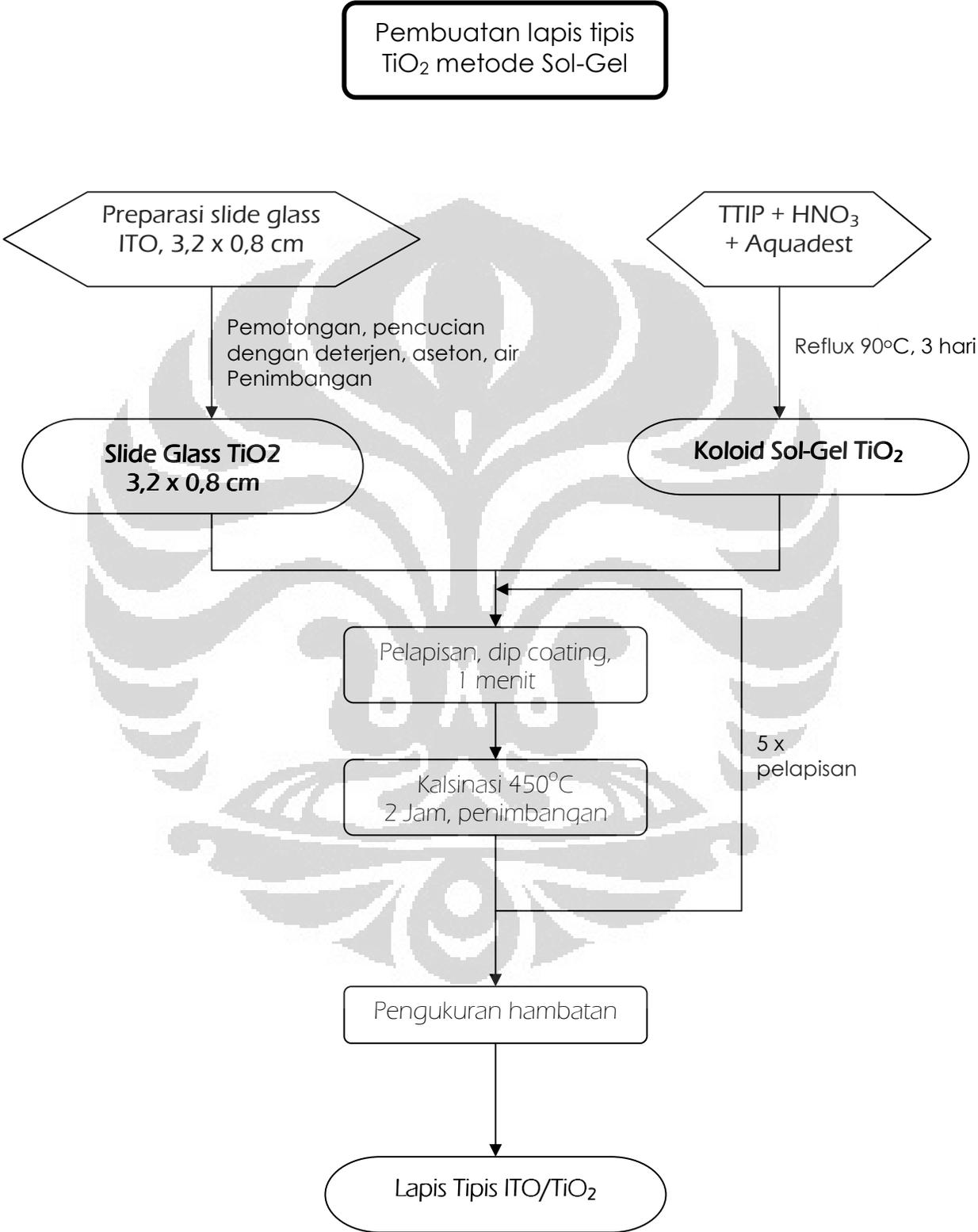
25. Ottó Horváth, *Degradation of surfactants by hydroxyl radicals photogenerated from hydroxoiron(III) complexes*. PPS Paper. **2003**
26. Hermann, R, *Photodegradation of Na-Dodecylbenzenesulfonate and dodecylpyridinium chloride as affected by humic substances*. Biirofiir Umwelt-Piidagogik Gemany **1996**.
27. Hidaka, H, J. Zhao, E. Pelizetti, N. Serpone. *Photodegradation of surfactant 8. Comparison of photocatalytic processes between anionic sodium dodecylbenzene sulfonate and cationic benzyldodecyl dimethylammonium chloride on TiO<sub>2</sub> surface*. **1996**. J. Phys Chem. 96. 2226-2230.
28. Cetrimonium Bromide  
[http://en.wikipedia/wiki/cetrimonium\\_bromide.htm](http://en.wikipedia/wiki/cetrimonium_bromide.htm) (1 Maret 2008 11:10 am)
29. Sodium Lauryl Sulfate  
[http://en.wikipedia/wiki/Sodium\\_lauryl\\_sulfate.htm](http://en.wikipedia/wiki/Sodium_lauryl_sulfate.htm) (1 Maret 2008 11:18 am)
30. Triton X-100  
[http://en.wikipedia/wiki/Triton\\_X-100.htm](http://en.wikipedia/wiki/Triton_X-100.htm) (1 Maret 2008 11:45 am)
31. Environmental health criteria 169, Linear Alkylbenzene Sulfonates and Related Compounds

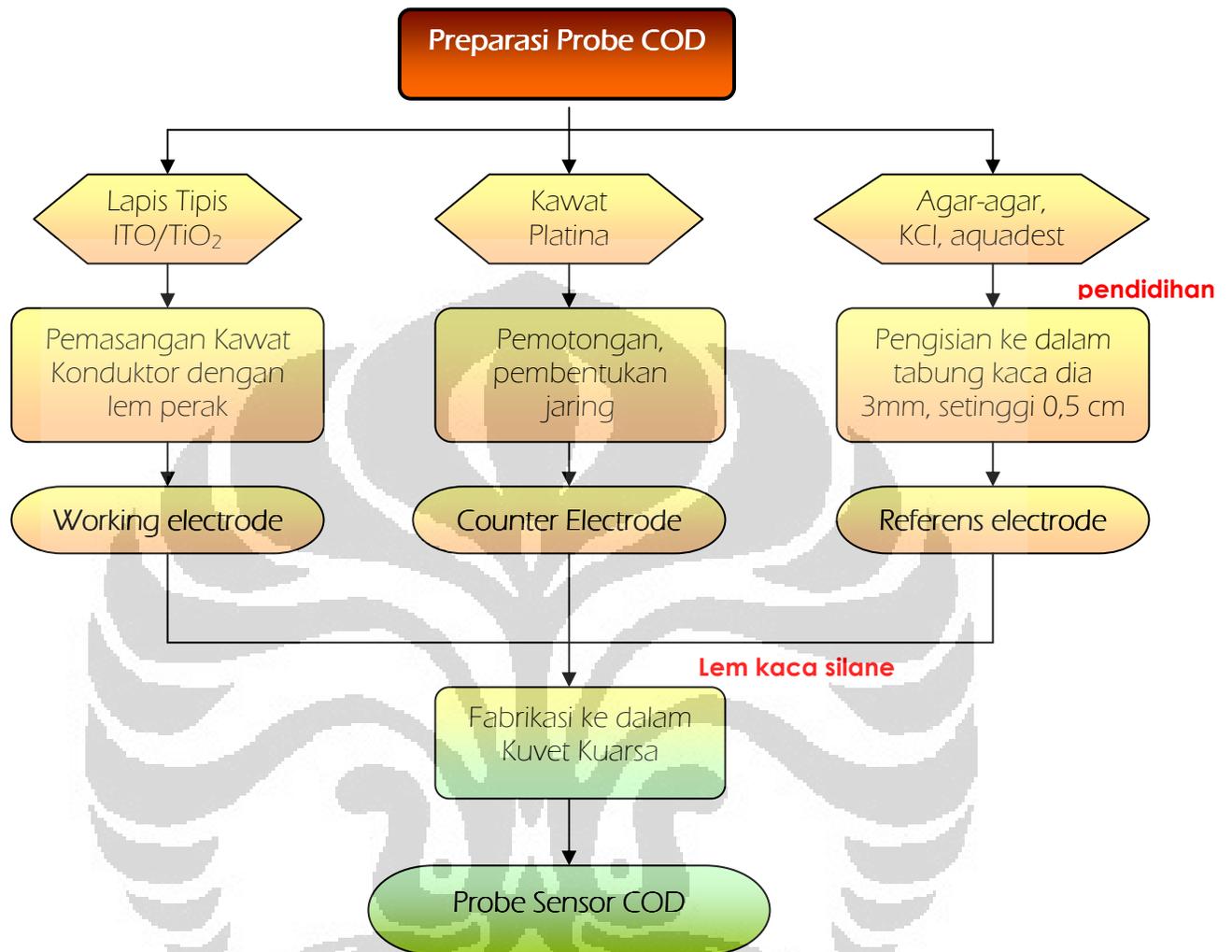
<http://www.inchem.org/documents/ehc/ehc/ehc169.htm> (28

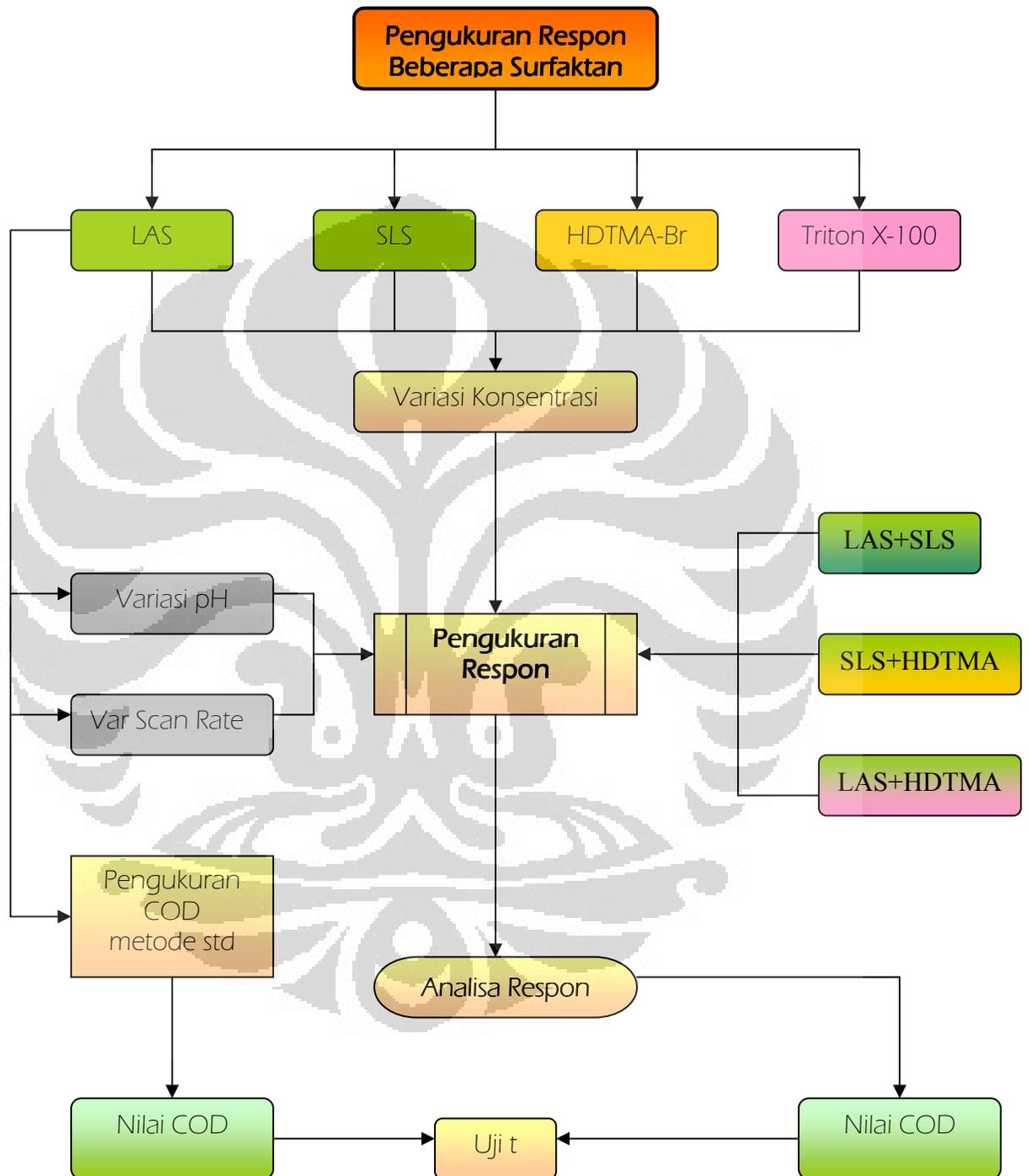
Februari 2008 8:30 pm)



Lampiran 1, Bagan Penelitian







Lampiran 2, cara perhitungan muatan

detik ke-	Iph LAS 10 $\mu\text{M}$	Iph $\text{NaNO}_3$	Iph LAS - Iph $\text{NaNO}_3$	$\Delta t$ (detik)	$\Delta\text{Iph} \times \Delta t$ ( C )
0.0000	-9.80E-08	-1.75E-07	7.70E-08	0.0707	5.44E-09
0.0707	-2.56E-07	1.80E-08	-2.74E-07	0.0707	-1.94E-08
0.1414	-1.41E-07	-1.38E-07	-3.00E-09	0.0707	-2.12E-10
0.2121	-2.20E-07	3.70E-08	-2.57E-07	0.0707	-1.82E-08
0.2828	-2.04E-07	-1.83E-07	-2.10E-08	0.0707	-1.48E-09
0.3535	-1.34E-07	4.10E-08	-1.75E-07	0.0707	-1.24E-08
0.4242	-2.86E-07	-1.77E-07	-1.09E-07	0.0707	-7.71E-09
0.4949	-6.50E-08	1.00E-08	-7.50E-08	0.0707	-5.30E-09
0.5656	-2.79E-07	-1.02E-07	-1.77E-07	0.0707	-1.25E-08
0.6363	-1.10E-07	-6.20E-08	-4.80E-08	0.0707	-3.39E-09
0.7070	-2.44E-07	-2.00E-08	-2.24E-07	0.0707	-1.58E-08
0.7777	-1.09E-07	-1.65E-07	5.60E-08	0.0707	3.96E-09
0.8484	-2.72E-07	4.40E-08	-3.16E-07	0.0707	-2.23E-08
0.9191	-1.57E-07	-1.47E-07	-1.00E-08	0.0707	-7.07E-10
0.9898	-1.97E-07	1.80E-08	-2.15E-07	0.0707	-1.52E-08
1.0605	-2.35E-07	-1.67E-07	-6.80E-08	0.0707	-4.81E-09
1.1312	-1.15E-07	5.00E-08	-1.65E-07	0.0707	-1.17E-08
1.2019	-3.24E-07	-1.82E-07	-1.42E-07	0.0707	-1.00E-08
.....	.....	.....	.....	.....	.....
.....	.....	.....	.....	.....	.....
.....	.....	.....	.....	.....	.....
.....	.....	.....	.....	.....	.....
.....	.....	.....	.....	.....	.....
.....	.....	.....	.....	.....	.....
70.7707	1.05E-05	1.05E-05	5.00E-08	0.0707	3.54E-09
70.8414	1.05E-05	1.05E-05	-3.00E-08	0.0707	-2.12E-09
70.9121	1.04E-05	1.04E-05	0.00E+00	0.0707	0.00E+00
70.9828	1.04E-05	1.04E-05	0.00E+00	0.0707	0.00E+00
71.0535	1.04E-05	1.04E-05	0.00E+00	0.0707	0.00E+00
71.1242	1.04E-05	1.04E-05	0.00E+00	0.0707	0.00E+00
71.1949	1.04E-05	1.04E-05	0.00E+00	0.0707	0.00E+00
71.2656	1.04E-05	1.04E-05	0.00E+00	0.0707	0.00E+00
71.3363	1.04E-05	1.04E-05	0.00E+00	0.0707	0.00E+00
71.4070	1.04E-05	1.04E-05	0.00E+00	0.0707	0.00E+00
71.4777	1.04E-05	1.04E-05	0.00E+00	0.0707	0.00E+00
71.5484	1.04E-05	1.04E-05	0.00E+00	0.0707	0.00E+00
71.6191	1.04E-05	1.04E-05	0.00E+00	0.0707	0.00E+00
71.6898	1.04E-05	1.04E-05	0.00E+00	0.0707	0.00E+00
71.7605	1.04E-05	1.04E-05	0.00E+00	0.0707	0.00E+00
71.8312	1.04E-05	1.04E-05	0.00E+00	0.0707	0.00E+00
71.9019	1.04E-05	1.04E-05	0.00E+00	0.0707	0.00E+00
71.9726	1.04E-05	1.04E-05	0.00E+00	0.0707	0.00E+00
72.0433	1.04E-05	1.04E-05	0.00E+00		0.00E+00
TOTAL MUATAN BERSIH					1.73E-05

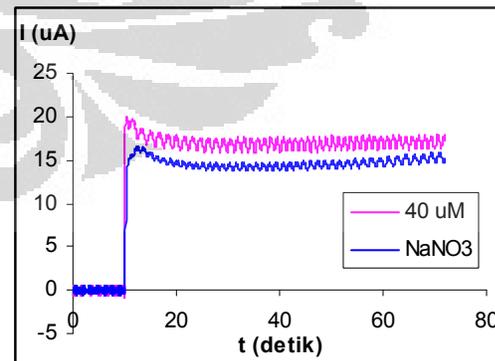
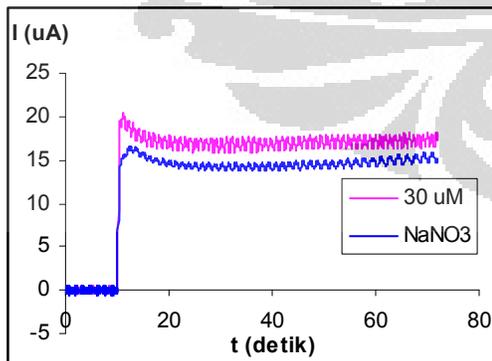
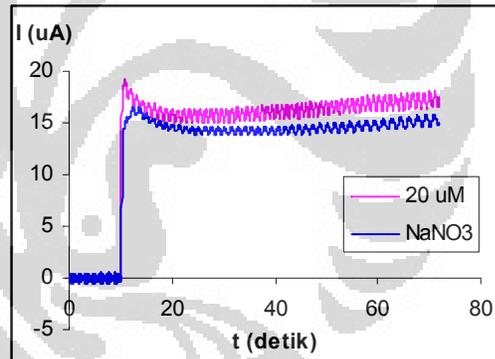
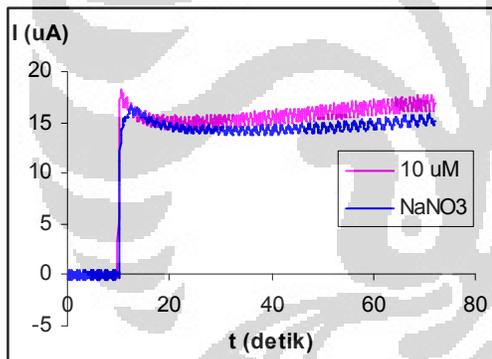
### Lampiran 3

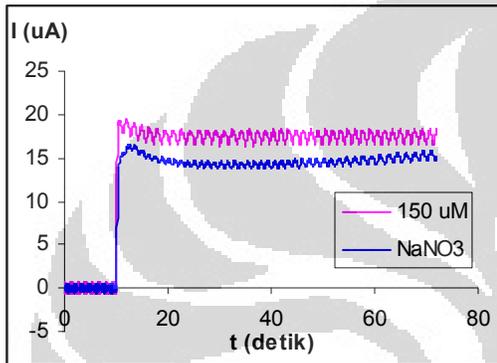
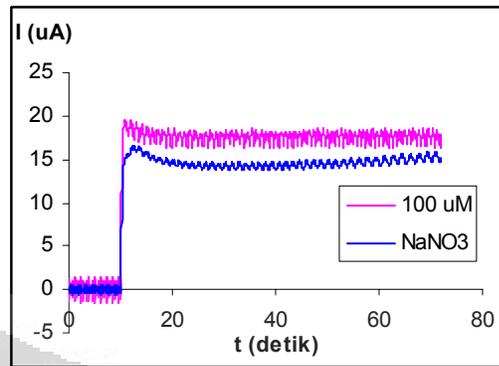
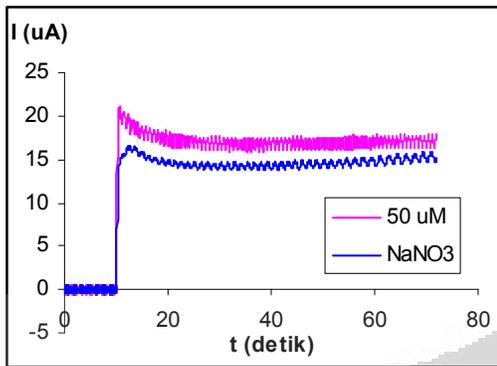
Penentuan Volume Aktif ( $V_a$ ) untuk perhitungan nilai COD

$$V_a = Q / (nFC)$$

KHP,  $n = 30$

[STD COD] mg/L O <sub>2</sub>	[KHP] (M)	muatan ( $\mu\text{C}$ )	Volume aktif ( $\mu\text{L}$ )
10	4.17E-05	77.1	0.6392
20	8.33E-05	112	0.4642
30	1.25E-04	155	0.4283
40	1.67E-04	152	0.3150
50	2.08E-04	159	0.2636
100	4.17E-04	182	0.1509
150	6.25E-04	188	0.1039
Va rata-rata			0.3379





#### Lampiran 4

##### *Pengukuran COD dengan metode standard*

Molaritas FAS : 0,1 N  
Molaritas  $K_2Cr_2O_7$  : 0,1 N  
volume sampel : 25 mL

Volume FAS sampel 1 : 21,45 mL  
Volume FAS sampel 2 : 21,65 mL  
Volume FAS sampel 3 : 21,85 mL  
Volume FAS blanko : 20,35 mL

**COD (mg O<sub>2</sub>/L) = (A-B) x M x 8000 / mL sampel**

Di mana;

A = mL FAS untuk Blanko  
B = mL FAS untuk sampel  
M = molaritas FAS

COD sampel 1 : 35,20  
COD sampel 2 : 41,60  
COD sampel 3 : 48,00

##### *Pengukuran COD metode fotoelektrokatalisis*

LAS,  $C_{18}H_{35}O_3S Na$ , 50  $\mu M$ ,  $n = 101$   
Volume aktif katalis  $TiO_2$  ( $V_a$ ) : 0,3379  $\mu L$   
Muatan bersih sampel 1 : 177  $\mu C$   
Muatan bersih sampel 1 : 185  $\mu C$   
Muatan bersih sampel 1 : 192  $\mu C$

**COD (mg/L O<sub>2</sub>) = (Q x 32000) / (4Fv<sub>a</sub>)**

COD sampel 1 : 45,71  
COD sampel 1 : 47,78  
COD sampel 1 : 49,59

Lampiran 5

Perhitungan nilai t untuk uji signifikansi perbedaan hasil perhitungan COD dengan dua metode

$$t = \frac{|X1 - X2|}{S_{x1-x2}}$$

$$S_{x1-x2} = \sqrt{\frac{SS1 + SS2}{n1 + n2 - 2} + \frac{1}{n1} + \frac{1}{n2}}$$

$$SS = \sum X1^2 - \frac{(\sum Xi)^2}{n}$$

Ho : X1 = X2 ; H1 : X1 ≠ X2

no	X1	X2	X1 <sup>2</sup>	X2 <sup>2</sup>
1	45.71	35.20	2089.59	1239.04
2	47.78	41.60	2282.75	1730.56
3	49.59	48.00	2458.77	2304.00
∑	143.08	124.80	6831.11	5273.60

SS1 = 7,509

SS2 = 81,92

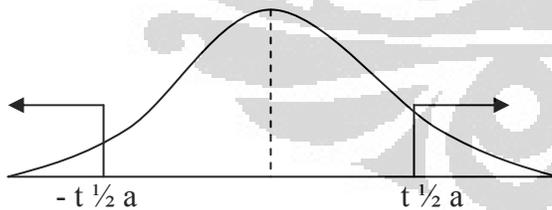
S<sub>x1-x2</sub> = 4,798

t =  $\frac{6,092}{4,798} = 1,269$

df = n1 + n2 - 2

df = 4

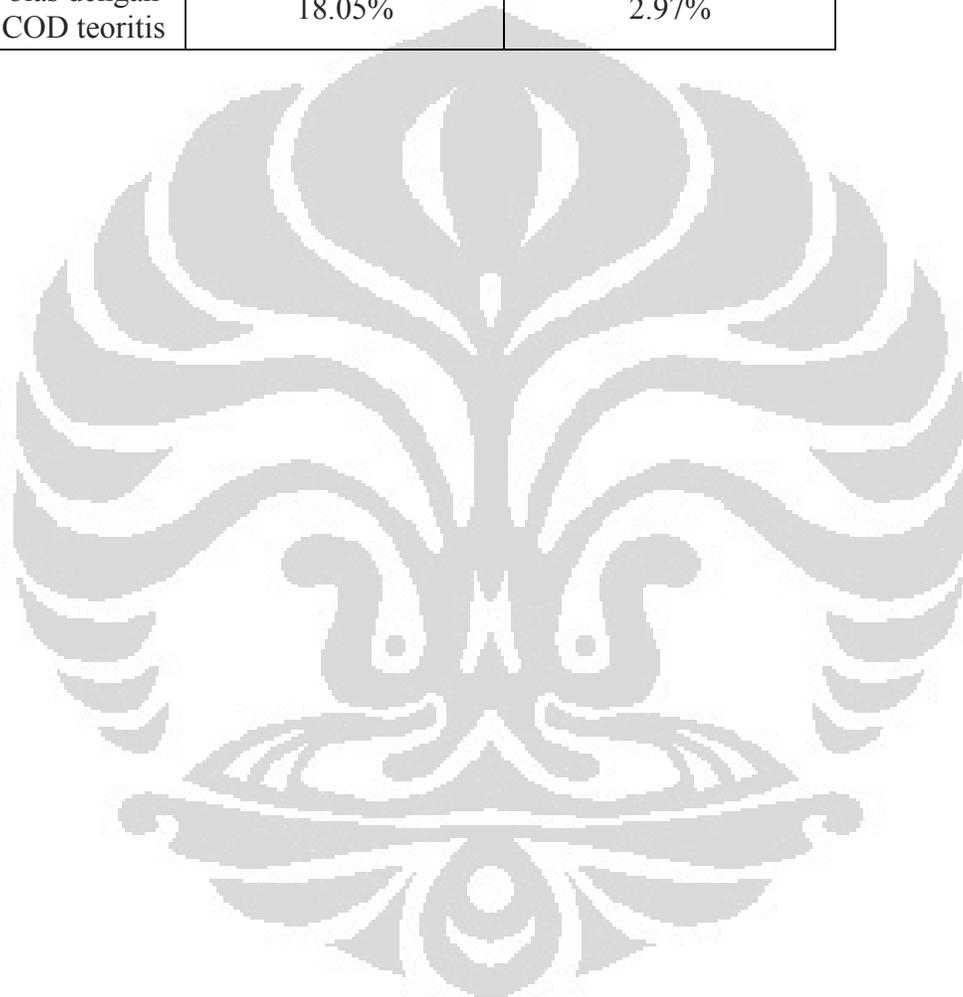
tingkat kepercayaan 95,5 %, t ½ a (tabel) = 2,776



1,269 < 2,776

t < t ½ a , Ho diterima

<b>COD teoritis</b>	<b>COD metode dikromat</b>	<b>COD metode fotoelektrokatalisis</b>
40.4	35.20	45.71
	41.60	47.78
	48.00	49.59
rata-rata	41.60	47.69
std deviasi	1.94	6.40
bias dengan COD teoritis	18.05%	2.97%



Lampiran 6, Dokumentasi



A. Reaktor UV



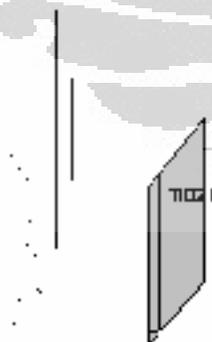
B. Probe COD



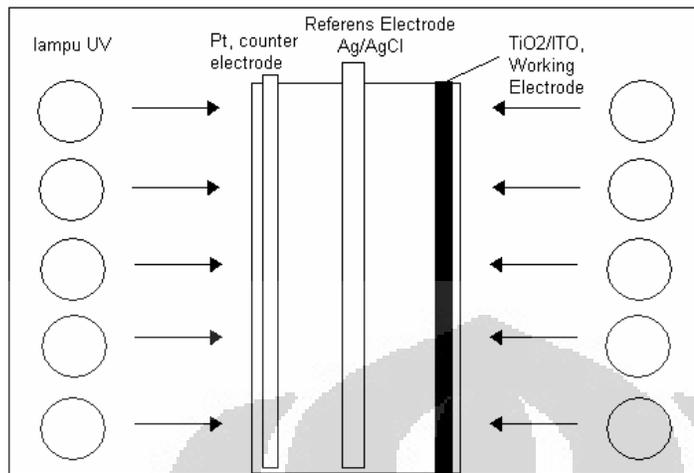
C. Potensiostat VersaStat II



D. Komputer dan interface



E. Rancangan probe COD



## F. Rancangan Reaktor UV