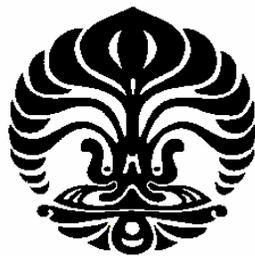


**STUDI PREPARASI DAN KARAKTERISASI N-*DOPED* TiO₂
DENGAN METODE SOL-GEL MENGGUNAKAN PREKURSOR
TITANIUM ISO PROPOKSIDA (TTIP) DAN DIETHYLAMINE
(DEA)**

Dian Novita Lestari

0305037039



UNIVERSITAS INDONESIA

FAKULTAS MATEMATIKA DAN ILMU PENGETAHUAN ALAM

DEPARTEMEN KIMIA

DEPOK

2009

**STUDI PREPARASI DAN KARAKTERISASI N-*DOPED* TiO₂
DENGAN METODE SOL-GEL MENGGUNAKAN PREKURSOR
TITANIUM ISO PROPOKSIDA (TTIP) DAN DIETHYLAMINE
(DEA)**

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

Oleh:

Dian Novita Lestari

0305037039



Depok

2009

SKRIPSI : Studi Preparasi dan Karakterisasi *N-doped* TiO₂ dengan Metode Sol-Gel Menggunakan Prekursor Titanium Iso Propoksida (TTIP) dan Diethylamine (DEA)

NAMA : Dian Novita Lestari

NPM : 0305037039

SKRIPSI INI TELAH DIPERIKSA DAN DISETUJUI

DEPOK, Juli 2009

Dr. Jarnuzi Gunlazuardi

Pembimbing I

Dr. Yuni K Krisnandi

Pembimbing II

Tanggal lulus Ujian Sidang Sarjana :

Penguji I :

Penguji II :

Penguji III :

KATA PENGANTAR

Alhamdulillah, puji syukur penulis persembahkan kepada Allah SWT yang Maha Pemurah bagi setiap hamba-Nya karena atas rahmat, kasih sayang dan petunjuk-Nya penulis dapat menyelesaikan penelitian dan penulisan skripsi berjudul **Studi Preparasi dan Karakterisasi N-doped TiO₂ dengan Metode Sol-Gel Menggunakan Prekursor Titanium Iso Propoksida (TTIP) dan Diethylamine (DEA)** sebagai syarat kelulusan untuk memperoleh gelar sarjana di Departemen Kimia Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam Universitas Indonesia.

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

1. Kedua orang tua dan saudara-saudara penulis yang telah berkorban begitu besar serta selalu memberikan semangat dan doa pada penulis
2. Dr. Jarnuzi Gunlazuardi dan Dr. Yuni K. Krisnandi selaku pembimbing yang telah begitu banyak memberikan bantuan, bimbingan dan dorongan semangat yang sangat berarti bagi penulis
3. 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

4. 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
5. Grup meeting mingguan Pak Hedi, Pak Anthony, Pak Oman atas diskusi dan masukannya yang sangat bermanfaat bagi penelitian penulis
6. Tirtana Prasetia atas dukungan semangat dan segala bantuannya
7. Rekan satu bimbingan Muris Asmarizal dan Nurul Hidayat atas bantuan, diskusi dan kekompakannya selama berlangsungnya penelitian
8. Seluruh rekan-rekan seperjuangan Kimia 2005 atas segala bantuannya
9. 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

2009

ABSTRAK

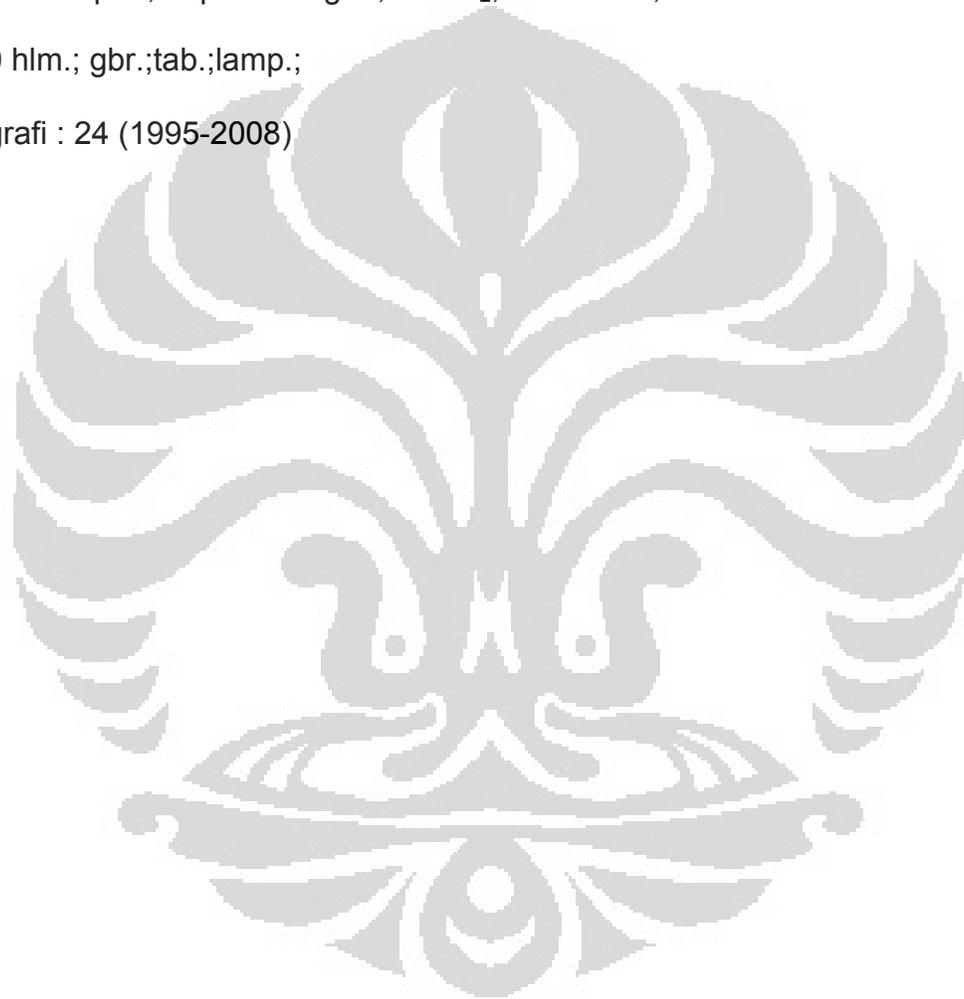
Fotokatalisis merupakan metode alternatif untuk pengolahan air limbah dan fotokatalis TiO_2 adalah katalis yang banyak digunakan, karena inert, tidak bersifat toksik, dan murah. Namun, celah energi (*bandgap*) yang lebar pada TiO_2 yaitu sekitar 3.2 eV, setara dengan cahaya UV dengan λ 388 nm, membatasi aplikasi fotokatalitiknya hanya pada daerah UV, tapi tidak pada daerah cahaya tampak (*visible*). Padahal cahaya tampak tersedia melimpah sebagai cahaya matahari yang sampai ke bumi. Salah satu upaya untuk meningkatkan efisiensi fotokatalitik TiO_2 yaitu dengan menyisipkan dopan pada matrik kristal TiO_2 , di mana elemen dopan menjadikan matrik katalis baru yang memiliki energi celah lebih kecil, yang setara dengan energi cahaya tampak. Salah satu dopan paling menjanjikan adalah nitrogen. Pada penelitian ini dilakukan sintesis dan karakterisasi dari TiO_2 yang di doping dengan nitrogen (N-TiO_2) serta dibandingkan aktivitasnya baik secara fotokatalitik maupun fotoelektrokatalitik dengan TiO_2 yang tidak di beri dopan. Karakterisasi bahan hasil preparasi menunjukkan bahwa N-TiO_2 memiliki energi celah lebih kecil yaitu sebesar 3.0169 eV dibandingkan TiO_2 yang tidak didoping dengan nitrogen yaitu sebesar 3.2861 eV. Indikasi keberhasilan penyisipan nitrogen juga diperoleh dari profil puncak serapan infra merah dan spektrum Energy Dispersive Xray (EDX), yang jelas mengindikasikan kehadiran nitrogen dalam matrik N-TiO_2 . Pengujian aktifitas fotokatalisis dan fotoelektrokatalis, baik menggunakan sinar UV dan sinar

tampak, menunjukkan bahwa, dilihat dari tetapan laju reaksinya, N-TiO₂ mampu mendegradasi zat warna *Congo Red* dan asam benzoat lebih cepat, dibandingkan TiO₂ tanpa doping.

Keyword : dopan, dopan nitrogen, N-TiO₂, fotokatalis, fotoelektrokatalisis

xi + 80 hlm.; gbr.;tab.;lamp.;

Bibliografi : 24 (1995-2008)



DAFTAR ISI

KATA PENGANTAR	i
ABSTRAK	iii
DAFTAR ISI	v
DAFTAR GAMBAR	viii
DAFTAR TABEL	x
DAFTAR LAMPIRAN	xi
BAB I. PENDAHULUAN	1
1.1 Latar Belakang Masalah	1
1.2 Tujuan Penelitian	4
1.3 Perumusan Masalah	5
BAB II. TINJAUAN PUSTAKA	6
2.1 Semikonduktor	6
2.2. Semikonduktor TiO ₂	7
2.3 Dopan Katalis	9
2.4 Fotokatalis	11
2.4.1 Definisi Fotokatalisis	11
2.4.2 Mekanisme reaksi fotokatalitik semikonduktor TiO ₂ ..	12
2.4.3 Mekanisme degradasi fotokatalitik senyawa organik dalam air	15
2.4.4 Preparasi fotokatalis TiO ₂	16
2.5 Fotoelektrokatalisis	18

2.5.1 Definisi Fotoelektrokatalis	18
2.5.2 Fotoelektrokatalisis pada senyawa organik	19
BAB III. METODE PENELITIAN	21
3.1 Alat dan Bahan Kimia	21
3.1.1 Alat-alat yang digunakan	21
3.1.2 Bahan-bahan kimia yang digunakan	21
3.2 Prosedur Kerja	22
3.2.1 Preparasi tabung gelas berpenghantar	22
3.2.2 Pembuatan TiO ₂ dan N-TiO ₂ metode sol-gel	22
3.2.3 Preparasi elektroda <i>Inner Wall Conductive Glass</i> <i>Tube (IWCGT)</i>	23
3.2.4 Preparasi sel fotoelektrokatalitik dengan sistem tiga elektroda	24
3.2.5 Karakterisasi katalis TiO ₂ dan N-TiO ₂	25
3.2.6 Pengujian aktivitas Fotokatalitik	25
3.2.6.1 Pembuatan larutan Uji	25
3.2.6.2 Proses Degradasi Larutan Uji <i>Congo Red</i> ..	26
3.2.7 Pengujian Aktivitas Fotoelektrokatalitik	26
3.2.7.1 Pembuatan larutan Uji	26
3.2.7.2 Pengukuran respon <i>photocurrent</i> asam benzoat	27
BAB IV. HASIL DAN PEMBAHASAN	28
4.1 Sintesis TiO ₂ dan N-TiO ₂	28

4.2 Karakterisasi TiO ₂ dan N-TiO ₂	33
4.2.1 Karakterisasi dengan <i>Diffuse Reflectance</i> UV-VIS	33
4.2.2 Karakterisasi dengan <i>Fourier Transform Infra Red</i> (FTIR)	36
4.2.3 Karakterisasi dengan SEM-EDX	37
4.2.4 Karakterisasi dengan XRD	40
4.3 Uji Aktivitas	42
4.3.1 Aktivitas Fotokatalitik	42
4.3.1.1 Kinetika Reaksi Degradasi Fotokatalisis Congo Red	45
4.3.2 Aktivitas Fotoelektrokatalitik	48
4.3.2.1 Pengukuran Arus Cahaya dan Muatan (Q) ..	50
4.3.2.2 Kinetika Reaksi Degradasi Asam Benzoat ..	55
BAB V. KESIMPULAN DAN SARAN	58
5.1 Kesimpulan	59
5.2 Saran	59
DAFTAR PUSTAKA	60
LAMPIRAN	63

DAFTAR GAMBAR

Gambar	Halaman
2.1 Energi pita beberapa fotokatalis umum	7
2.2 Tiga bentuk Kristal TiO ₂ : <i>Rutile, anatase, brookite</i>	8
2.3 Skema proses fotokatalis pada permukaan semikonduktor	12
3.1 Gambar elektroda Kerja IWCCT	24
3.2 Sel Fotoelektrokatalitik dengan sistem tiga elektroda	24
4.1 Respon SnO-F pada Linear Sweep Voltametry (a) dan Multi Pulse Amperometri (b)	30
4.2 Spektrum Diffuse Reflectance TiO ₂ dan N-TiO ₂ (Reflektan Vs Panjang Gelombang)	33
4.3 Spektrum Diffuse Reflectance TiO ₂ dan N-TiO ₂ (Faktor kubelka Munk vs hv)	34
4.4 Spektrum FTIR TiO ₂ dan N-TiO ₂	36
4.5 Hasil Pengukuran Morfologi Permukaan Katalis TiO ₂ (a) dan N-TiO ₂ (b) dengan SEM Perbesaran 2000 kali	38
4.6 hasil analisa komposisi permukaan katalis TiO ₂ (a) dan N-TiO ₂ (b) dengan SEM-EDX	39
4.7 Hasil analisis katalis TiO ₂ (a) dan N-TiO ₂ (b) metode sol-gel dengan alat XRD	40

4.8 Penurunan Absorbansi Congo red dengan sumber cahaya UV (a)	
Visible (b)	43
4.9 Kurva Degradasi Congo red 4 ppm	44
4.10 Kinetika Orde 1 Congo Red 4 ppm pada TiO ₂ UV (a) N-TiO ₂ UV (b)	
TiO ₂ Visible (c) N-TiO ₂ Visible (d)	47
4.11 Proses Fotoelektrokatalitik Menggunakan lapisan TiO ₂ (elektroda	
kerja) dan Platina (elektroda counter)	50
4.12 Profil respon arus dan waktu untuk NaNO ₃ 0,1 M (A) dan NaNO ₃ 0,1	
M yang mengandung senyawa organik (B)	50
4.13 Respon Arus Cahaya pada Asam Benzoat dengan TiO ₂ iluminasi UV	
(a) N-TiO ₂ iluminasi UV (b) TiO ₂ iluminasi Visible (c) N-TiO ₂ iluminasi	
Visible (d)	52
4.14 Profil Pengukuran Muatan (Q)	53
4.15 Kurva Degradasi Fotokatalitik Asam Benzoat pada TiO ₂ dan N-TiO ₂	
iluminasi UV(a) Iluminasi Visible (b) dan Perbandingan keduanya (c). 54	
4.16 Hubungan antara $1/lph$ dengan I/C	56

DAFTAR TABEL

Tabel	Halaman
4.1 Nilai hambatan tabung gelas berpenghantar	31
4.2 Kenaikan berat substrat setelah dilapisi TiO ₂	32
4.3 Nilai Band Gap TiO ₂ dan N-TiO ₂	35
4.4 Kadar unsur penyusun katalis TiO ₂ dan N-TiO ₂	40
4.5 Nilai d(A) hasil pengukuran dan kartu interpretasi data kristal TiO ₂	41
4.6 Persen <i>Congo red</i> yang masih tersisa	44
4.7 Hasil perhitungan Tetapan Laju Reaksi Degradasi Congo Red	48
4.8 Hasil Perhitungan Tetapan Laju Reaksi	57

DAFTAR LAMPIRAN

	Halaman
Lampiran 1. Perhitungan Nilai Celah Energi pada TiO_2 dan N-TiO_2	63
Lampiran 2. Hasil Pengukuran SEM-EDX Untuk TiO_2 dan N-TiO_2	66
Lampiran 3. Perhitungan Ukuran Kristal TiO_2 dan N-TiO_2 dengan Rumus Scherrer	68
Lampiran 4. Perhitungan Kadar degradasi Congo Red	69
Lampiran 5. Hasil Analisa Kinetika Langmuir-Hinshelwood	73
Lampiran 6. Cara Perhitungan Muatan Pada Degradasi fotoelektrokatalitik Asam Benzoat	75
Lampiran 7. Perhitungan Kinetika laju Reaksi Degradasi Asam Benzoat ...	76
Lampiran 8. Dokumentasi	80

BAB I

PENDAHULUAN

1.1 Latar Belakang Masalah

Fotokatalisis pada permukaan TiO_2 merupakan salah satu metode alternatif untuk pengolahan air limbah. Semikonduktor TiO_2 digunakan secara luas sebagai fotokatalis, karena bersifat inert secara kimia maupun biologi, tidak bersifat toksik, dan tidak mahal. Pada proses fotokatalitik, ketika semikonduktor TiO_2 mengabsorpsi sinar UV ($\lambda < 380 \text{ nm}$), yang berenergi sama atau lebih besar dari celah energinya (3-3,2 eV), maka energi foton akan digunakan oleh elektron untuk pindah dari pita valensi ke pita konduksi. Elektron yang telah berada di pita konduksi akan bebas bergerak, termasuk ke permukaan partikel dan berpindah ke spesi penangkap elektron di sekitar partikel. Perpindahan elektron tadi meninggalkan lubang positif (h^+). Lubang positif (*hole*) pada pita valensi mempunyai sifat pengoksidasi yang sangat kuat (+1,0 sampai +3,5 V relatif terhadap elektroda hidrogen Nernst), sedangkan elektron pada pita konduksi mempunyai sifat pereduksi (+0,5 sampai -1,5 V relatif terhadap elektroda hidrogen Nernst). Lubang positif yang terbentuk berinteraksi dengan air atau ion OH^- menghasilkan radikal hidroksil ($\bullet\text{OH}$). Lubang positif dan radikal hidroksil ini merupakan spesi yang sangat reaktif menyerang molekul-molekul organik, dan dapat mendegradasi

zat organik menjadi CO₂ dan H₂O (dan ion halida jika molekul organiknya mengandung halogen).¹⁻³

Namun, celah energi (*bandgap*) yang lebar pada TiO₂ dengan struktur anatase yaitu sekitar 3.2 eV, yang setara dengan cahaya UV dengan panjang gelombang 388 nm, membatasi aplikasi fotokatalitiknya, hanya pada daerah UV tapi tidak pada daerah cahaya tampak. Padahal cahaya tampak tersedia melimpah sebagai cahaya matahari yang sampai kebumi.

Akan sangat menguntungkan jika tersedia fotokatalis yang dapat diaktifkan dengan cahaya tampak yang ketersediaannya melimpah tersebut. Banyak peneliti telah melakukan usaha melakukan modifikasi matrik fotokatalis TiO₂ agar dapat diaktifkan oleh cahaya tampak. Di antara usaha yang dilakukan adalah dengan menyisipkan dopan pada matrik kristal TiO₂, dimana elemen dopan menjadikan matrik katalis baru memiliki energi celah lebih kecil, yang setara dengan energi cahaya tampak. Salah satu yang paling menjanjikan adalah *doping* dengan nitrogen, N-TiO₂, yang menunjukkan aktifitas foto katalitik yang signifikan pada berbagai jenis reaksi dibawah daerah sinar tampak.

Pada 2003, Gole *et al* mendapatkan bahwa fotokatalis TiO₂-xNx memiliki aktivitas yang signifikan dengan irradiasi sinar visible pada degradasi *methylene blue* dengan metode sol gel⁴. Pada 2005, Sathish *et al* melakukan sintesis N-doped TiO₂ menggunakan prekursor Titanium (IV) Klorida dan sumber nitrogen NH₃⁵. Pada 2008, Jagadale *et al* berhasil membuat N-

doped TiO₂ yang aktif pada daerah pancaran visible, menggunakan metode sol gel yang dimodifikasi dengan peroksida⁶.

Berbagai studi lain dilakukan dengan berbagai jenis dopan seperti C^{9,10}, N⁴⁻¹⁰, B⁹, dan S¹⁰. Namun dopan nitrogen lebih menarik dibanding dopan-dopan tersebut karena ukuran atom yang mirip dengan oksigen, energi ionisasi kecil, dan stabilitas yang baik.^{9,10}

Berbagai variasi metode telah dilakukan untuk membuat fotokatalis TiO₂ yang di dopan N, seperti *sputtering*,¹¹ implantasi ion,^{12,13} *sintering* TiO₂ pada nitrogen suhu tinggi,¹⁴ sol-gel,⁴⁻⁸ atau oksidasi Titanium nitrit,¹⁵ dan lain-lain. Metode Sol-gel merupakan cara yang paling sering digunakan untuk pembuatan TiO₂ nanopartikel yang di *doping* N karena kondisi reaksi yang mudah dikontrol seperti pH, temperatur, dan laju hidrolisis. Selain itu peralatan yang dibutuhkan sederhana, biaya murah dan mudah untuk mengubah sifat fisik dari TiO₂. Pada proses sol-gel, pembuatan TiO₂ yang di *doping* N diperoleh melalui hidrolisis titanium alkoksida dan amina alifatik, NH₄Cl, N₂H₄, NH₄NO₃, HNO₃, atau ammonia sebagai sumber nitrogen. N-TiO₂ diimobilisasi pada substrat bersamaan dengan reaksi pembentukannya dari senyawa prekursor. Senyawa prekursor dilarutkan dalam pelarut organik membentuk sol, kemudian di *doping* dengan penambahan sumber nitrogen yang selanjutnya dihidrolisis perlahan untuk memperoleh gel. Gel lalu dilapiskan pada permukaan substrat sebelum hidrolisis disempurnakan dan dilakukannya proses kalsinasi.

Dalam skripsi ini dilaporkan hasil-hasil penelitian preparasi TiO_2 yang di doping dengan nitrogen (N- TiO_2), karakterisasi, dan uji awal kinerja fotokatalisisnya.

Selain perihal nilai besaran energi celah, dalam fotokatalisis, rekombinasi elektron dan *hole* positif (h^+) juga menjadi salah satu kendala yang sering dijumpai. Rekombinasi tersebut menyebabkan tidak tersedianya elektron maupun *hole* di permukaan katalis, sehingga inisiasi reaksi kimiawi tidak terjadi. Pencegahan rekombinasi dapat dilakukan dengan menerapkan bias potensial pada permukaan TiO_2 , seperti yang pertama kali dilakukan oleh Fujishima dan Honda. Bias potensial (TiO_2 anodik) menghasilkan *band bending* pada pita konduksi (juga valensi), yang akan mempercepat meluncurnya elektron dan disalurkan ke katoda dan selanjutnya di transfer ke larutan, sementara di lain pihak h^+ akan dipacu ke permukaan TiO_2 (anodik). Dengan cara ini rekombinasi jauh dikurangi. Realisasi sistem ini memerlukan immobilisasi film TiO_2 pada bahan penghantar listrik, seperti plat titanium, *stainless steel*, dan *ITO glass*. Dalam penelitian ini N-doped TiO_2 dilapiskan pada dinding dalam tabung gelas yang sebelumnya dilapisi oleh SnO-F, yang bersifat konduktif.

1.2 Tujuan Penelitian

1. Melakukan preparasi fotokatalis TiO_2 dan N- TiO_2 dengan metode sol-gel

2. Membandingkan aktivitas TiO_2 dan N-TiO_2 pada saat dikenai cahaya UV dan cahaya tampak
3. Mengamati dan mengevaluasi pembentukan *photocurrent* pada TiO_2 dan N-TiO_2

1.3 Perumusan Masalah

Fotokatalis TiO_2 merupakan senyawa yang dapat aktif pada daerah pancaran UV (panjang gelombang: 320-400 nm). Struktur kristal TiO_2 yang paling fotoaktif yaitu *anatase* memiliki *band gap* sebesar 3.2 eV yang setara dengan energi gelombang cahaya UV dengan panjang gelombang 388 nm. Hal ini membatasi aplikasi fotokatalitik tersebut, dimana sistemnya tidak dapat diaktifkan pada daerah cahaya tampak (panjang gelombang: 400-650 nm) yang merupakan spektrum cahaya yang lebih banyak terdapat pada matahari dibanding UV. Oleh karena itu, diperlukan cara untuk mendapatkan dan meningkatkan aktivitas fotokatalis TiO_2 pada pancaran sinar tampak. Salah satu usaha tersebut adalah dengan *doping* nitrogen pada TiO_2 . Pada penelitian ini digunakan proses sol-gel untuk pembuatan katalis N-TiO_2 . Terhadap N-TiO_2 dilakukan karakterisasi dan diantaranya diamati kemampuannya dalam pembentukan *photocurrent* serta degradasi fotokatalitik senyawa organik.

BAB II

TINJAUAN PUSTAKA

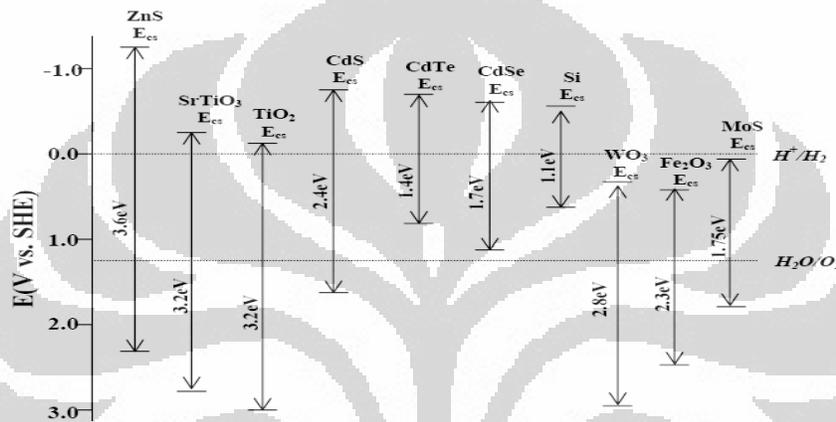
2.1 Semikonduktor

Ikatan dan distribusi elektron pada material padatan sering dideskripsikan melalui teori pita. Semikonduktor dapat dikarakterisasi melalui dua tipe pita energi, yaitu pita valensi dan pita konduksi. Di antara dua pita, terdapat band gap. Semikonduktor adalah bahan yang memiliki energi celah (E_g) antara 0.5-5.0 eV. Bahan dengan energi celah di atas kisaran celah energi semikonduktor adalah bahan isolator.¹⁶

Eksitasi cahaya dari semikonduktor mempromosikan elektron dari pita valensi ke pita konduksi. Keberadaan *band gap* pada semikonduktor mencegah penggabungan kembali *electron-hole* sehingga waktu hidup pasangan *electron-hole* menjadi lebih panjang untuk melakukan transfer untuk melakukan transfer elektron antar muka.¹⁶

Semikonduktor dapat menyerap cahaya dengan energi lebih tinggi dari *band gap*-nya (E_g). Ketika foton di serap, *photoelectron* dan *photohole* dibentuk. *Photoelectron* dan *photohole* ini dapat dikelola untuk menjalankan reaksi redoks. Secara termodinamik, tingkat energi pada sisi pita konduksi merupakan ukuran kekuatan reduksi dari elektron, sedangkan energi pada sisi pita valensi menunjukkan kekuatan *hole* untuk melakukan oksidasi. Makin negatif nilai potensial sisi ini makin besar daya oksidasi *hole*.¹⁶

Oksida logam dan sulfida mewakili sebagian besar kelompok semikonduktor yang sesuai untuk reaksi fotokatalisis. Pada Gambar 2.1 ditampilkan beberapa macam bahan semikonduktor beserta *band gap*nya yang memberikan gambaran wilayah reaksi fotokatalisis yang dapat diakomodirnya.



Gambar 2.1 Energi pita beberapa fotokatalis¹⁶

2.2 Semikonduktor TiO₂

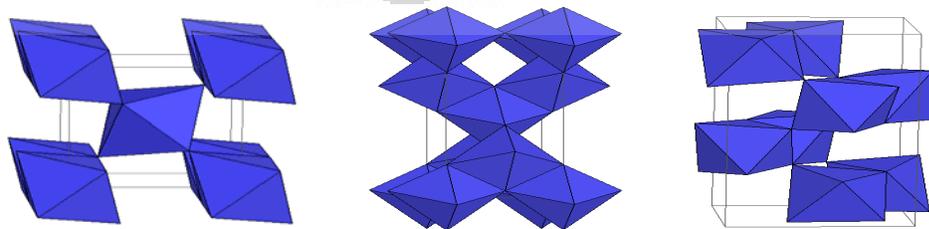
Titanium dioksida (TiO₂) merupakan padatan ionik yang tersusun atas ion Ti⁴⁺ dan O²⁻ dalam konfigurasi oktahedron. Titanium dioksida memiliki tiga struktur Kristal yaitu:

1. *Rutile*, cenderung lebih stabil pada suhu tinggi. Sehingga seringkali terdapat dalam batuan igneous (beku karena perapian), pada suhu 700 °C mulai terbentuk kristal dan mulai terjadi penurunan luas permukaan serta pelemahan aktivitas fotokatalisis secara drastis,

setiap oktahedron dikelilingi sepuluh oktahedron tetangga serta mempunyai sistem kristal tertragonal.

2. *Anatase*, cenderung lebih stabil pada suhu rendah, dapat diamati pada pemanasan sol TiO_2 dari $120\text{ }^\circ\text{C}$ dan mencapai sempurna pada $500\text{ }^\circ\text{C}$, mengalami distorsi orthorombik yang lebih besar dibanding *rutile*, setiap oktahedron dikelilingi delapan oktahedron tetangga, luas permukaannya lebih besar dibanding *rutile* sehingga lebih banyak menyerap cahaya.
3. *Brookite*, sulit diamati karena tidak stabil, biasanya hanya terdapat dalam mineral dan mempunyai struktur kristal orthorombik.

TiO_2 *anatase* lebih fotoaktif dari pada jenis *rutile*. Hal ini dikarenakan luas permukaan *anatase* lebih besar dari *rutile* sehingga sisi aktif per unit *anatase* lebih besar dari pada yang dimiliki *rutile*. Struktur *brookite* paling tidak stabil dan paling sulit dipreparasi sehingga jarang digunakan dalam proses fotokatalitik. Struktur *anatase* memiliki *band gap* sebesar 3.2 eV yang setara dengan energi gelombang cahaya UV dengan panjang gelombang 388 nm . Untuk struktur *rutile*, *band gap*nya 3.0 eV setara dengan energi cahaya dengan panjang gelombang 413 nm



Gambar 2.2 Tiga bentuk Kristal TiO_2 : *Rutile*, *anatase*, *brookite*

Energi pita valensi untuk *anatase* dan *rutile* 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 *rutile* nilainya mendekati potensial yang diperlukan untuk mereduksi air menjadi gas hidrogen secara elektrolisis, tetapi *anatase* memiliki tingkat energi konduksi yang lebih tinggi, sehingga elektron konduksinya mampu mereduksi molekul oksigen (O_2) menjadi superoksida ($\bullet\text{O}_2$) secara elektrolisis. Superoksida memiliki sifat yang mirip dengan radikal hidroksil dalam mendegradasi material organik.¹⁷

2.3 Dopan Katalis

Doping merupakan suatu proses memasukkan atom lain (dopan) yang bertujuan untuk memperbaiki sifat-sifat bahan sesuai peruntukannya, di antaranya meningkatkan konduktivitas semikonduktor, memperoleh semikonduktor dengan hanya satu pembawa muatan (*electron* atau *hole*) saja, atau mendapatkan semikonduktor yang memiliki energi celah lebih rendah dari asalnya. Atom-atom dopan pada semikonduktor tipe-N adalah

atom-atom pentavalen dan dinamakan atom donor, sedangkan pada semikonduktor tipe-P trivalen dan dinamakan atom akseptor. Akibat doping ini maka hambatan jenis konduktor mengalami penurunan.¹⁸

Dengan menyisipkan dopan pada semikonduktor dapat digunakan untuk menghindari rekombinasi muatan *photohole* dan *photoelectron*, sehingga akan dihasilkannya *quantum yield* yang baik dan efisiensi reaksi fotokatalitik yang besar. Berbagai studi dilakukan dengan berbagai jenis dopan seperti C^{9,10}, N⁴⁻¹⁰, B⁹, dan S¹⁰. Dalam kasus kebutuhan menurunkan energi celah pada semikonduktor TiO₂, dopan nitrogen lebih menarik dibanding dopan-dopan lain karena ukuran atom yang mirip dengan oksigen, energi ionisasi kecil, dan stabilitas yang baik.^{9,10}

Berbagai variasi metode telah dilakukan untuk membuat fotokatalis TiO₂ yang didopan N, seperti *sputtering*,¹¹ implantasi ion,^{12,13} *sintering* TiO₂ pada nitrogen suhu tinggi,¹⁴ sol-gel,⁴⁻⁸ atau oksidasi Titanium nitrit,¹⁵ dan lain-lain. Pada *sputtering* dan implantasi ion, lapisan TiO₂ secara langsung ditambahkan ion nitrogen berenergi tinggi. Pada proses *sintering*, TiO₂ (bubuk atau lapisan) dengan penambahan prekursor yang mengandung nitrogen seperti ammonia dan urea di *anneal* pada temperatur tinggi. Pada proses sol-gel, pembuatan TiO₂ yang di dopan N diperoleh melalui hidrolisis titanium aloksida dan amina alifatik, NH₄Cl, N₂H₄, NH₄NO₃, HNO₃, atau ammonia sebagai sumber nitrogen. Sol-gel proses merupakan cara yang paling sering digunakan untuk pembuatan TiO₂ nanopartikel yang di dopan N karena kondisi reaksi yang mudah dikontrol seperti pH, temperatur, laju hidrolisis¹⁹.

2.4 Fotokatalisis

2.4.1. Definisi Fotokatalisis

Terminologi fotokatalisis mengungkapkan suatu kombinasi fotokimia dengan katalisis. Baik cahaya maupun katalis sama-sama dibutuhkan untuk mengakselerasi reaksi kimia. Sehingga fotokatalisis didefinisikan sebagai akselerasi fotoreaksi oleh adanya katalis.

Fotokatalisis terbagi menjadi dua yaitu ²⁰ :

- Fotokatalisis heterogen

Melibatkan katalis yang tidak satu fasa dengan medium reaktan. Konsep degradasi fotokatalitik heterogen ini cukup sederhana, yaitu iradiasi padatan semikonduktor yang stabil untuk menstimulasi reaksi antar fasa permukaan padat atau larutan. Sesuai dengan definisinya maka zat padatnya tidak berubah dan dapat diambil lagi setelah beberapa kali siklus reaksi redoks.

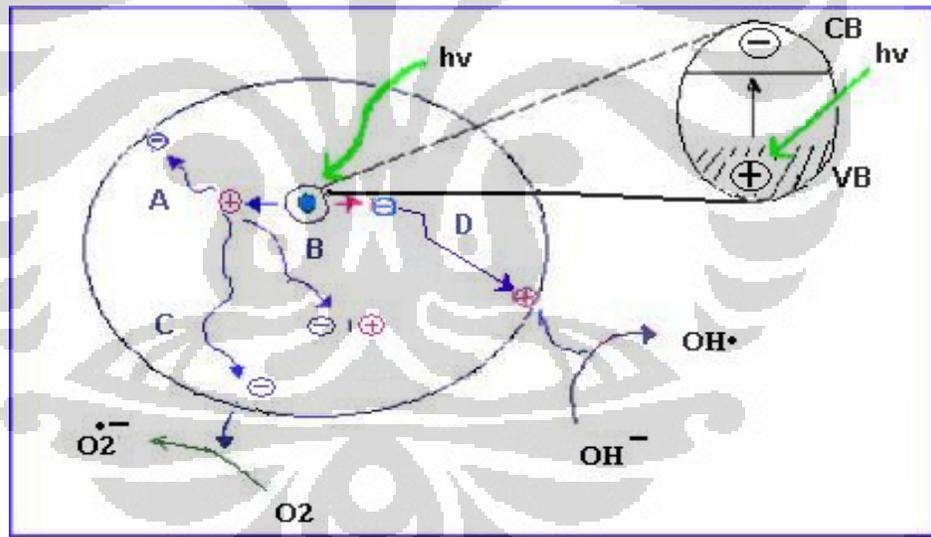
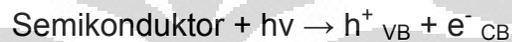
- Fotokatalisis homogen

Katalis, medium dan reaktan berada dalam fasa yang sama. Dalam kasus fotokatalisis homogen ini, interaksi antara foton dengan spesi pengabsorpsi (senyawa koordinasi dari logam transisi, zat warna organik), substrat (kontaminan) dan cahaya akan menyebabkan terjadinya modifikasi (perubahan) substrat. Proses fotokatalitik ini terjadi

dengan bantuan zat pengoksidasi seperti ozon (O_3) dan hidrogen peroksida (H_2O_2).

2.4.2. Mekanisme reaksi fotokatalitik pada semikonduktor TiO_2

Jika suatu semikonduktor menyerap energi sebesar atau lebih besar dari celah energinya, maka elektron pada pita valensi (VB) akan tereksitasi menuju pita konduksi (CB). Perpindahan ini akan menghasilkan lubang positif (hole). Hal ini merupakan awal dari proses fotokatalisis.²¹



Gambar 2.3 Skema proses fotokatalis pada permukaan semikonduktor²¹.

TiO_2 memiliki energi celah yang cukup besar yaitu 3.2 eV, sehingga cahaya yang digunakan berada dalam daerah panjang

gelombang ultraviolet (200-400 nm). Penyinaran TiO₂ dalam air dengan cahaya pada panjang gelombang, 400 nm menghasilkan elektron pada pita konduksi dan lubang positif pada pita valensi. Elektron pita konduksi dipakai dalam reaksi yang mereduksi oksidan (Ox-Ox_{red}), sementara lubang diisi melalui reaksi oksidasi (Red-Red_{ox}). Reduksi akan terjadi pada spesi A, jika tingkat redoks A berada dibawah tingkat pita konduksi semikonduktor. Apabila tingkat A atau D berada di antara pita valensi dan pita konduksi semikonduktor, maka proses reduksi dan oksidasi akan terjadi.

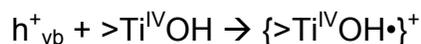
Selain dapat terjadi oksidasi dan reduksi, dapat juga terjadi rekombinasi, yaitu elektron dan lubang positif yang terbentuk tidak saling bereaksi dengan spesi lain tetapi bergabung kembali. Proses ini dapat terjadi di dalam semikonduktor atau di permukaan semikonduktor dengan melepaskan panas. Reaksi yang terjadi adalah ²¹:

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



II Penangkapan pembawa muatan

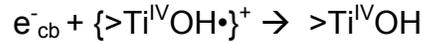
Hole pada pita valensi terjebak dalam gugus titanol



Elektron pada pita konduksi terjebak pada permukaan metastabil

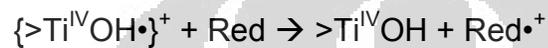


III Rekombinasi pembawa muatan disertai pembebasan energi dalam bentuk panas



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

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

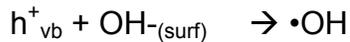
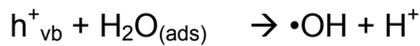
$\{>Ti^{III}OH\}$: elektron pita konduksi yang terjebak di permukaan

Red : reduktor, donor elektron

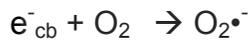
Oks : oksidator, akseptor elektron

Reaksi degradasi fotokatalitik senyawa organik dapat terjadi langsung oleh hole maupun secara tidak langsung oleh radikal hidroksil ($\bullet OH$) 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 CO₂, H₂O, NH₃ dan ion-ion halida bagi senyawa dengan kandungan atom-atom halida.

2.4.3. Mekanisme degradasi fotokatalitik senyawa organik dalam air

Senyawa organik dalam air, dapat terdegradasi baik melalui mekanisme langsung oleh *hole* maupun secara tidak langsung oleh radikal hidroksil. Reaksi yang terjadi merupakan reaksi berantai, sehingga zat organik terdegradasi sempurna menjadi CO₂ dan H₂O. Mekanisme yang terjadi adalah sebagai berikut :

Reaksi Inisiasi



Reaksi Propagasi



Pemutusan ikatan C-C (Pembentukan CO_2)



2.4.4 Preparasi fotokatalis TiO_2

Teknik preparasi mempunyai peranan penting dalam menentukan jenis kristal yang akan dihasilkan, ukuran dan keseragaman dari lapis tipis TiO_2 yang dibuat. Adapun metode yang dapat digunakan untuk membuat koloid TiO_2 di antaranya¹⁶;

1. Kondensasi gas inert
2. Sintesis nyala dengan oksidasi TiCl_4
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_2 yang diimmobilisasi. Metode ini merupakan salah satu *wet method* karena pada prosesnya melibatkan larutan sebagai mediana. Pada metode sol-gel, sesuai dengan namanya larutan mengalami perubahan fase menjadi sol (koloid yang mempunyai padatan tersuspensi dalam larutannya) dan kemudian menjadi gel (koloid tetapi mempunyai fraksi solid yang lebih besar dari pada sol). Material yang digunakan dalam proses sol-gel biasanya adalah garam logam inorganik atau campuran logam organik misalnya alkoksida logam.

Metoda sol-gel dapat digunakan untuk preparasi lapisan tipis atau immobilisasi TiO_2 diatas bahan penyangga. Pada teknik ini, TiO_2 diimmobilisasi pada substrat bersamaan dengan reaksi pembentukannya dari senyawa prekursor. Senyawa prekursor dilarutkan dalam pelarut organik membentuk sol, kemudian di doping dengan penambahan sumber nitrogen yang selanjutnya dihidrolisis perlahan untuk memperoleh gel. Gel lalu dilapiskan pada permukaan substrat sebelum hidrolisis disempurnakan dan dilakukannya proses kalsinasi¹⁹.

Immobilisasi TiO_2 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 tidak dapat berfungsi sebagai penghantar elektron / hole yang dibutuhkan untuk proses fotokatalitik lapisan TiO_2 . Dari berbagai substrat konduktif harus dipikirkan substrat yang memiliki arus background yang rendah dan komplikasi yang sedikit. Dalam sistem fotoelektrokatalitik, TiO_2 diimmobilisasikan pada substrat berpengantar seperti plat titanium, *stainless steel*, dan ITO glass, atau material matrik penghantar lainnya.

2.5 Fotoelektrokatalisis

2.5.1 Definisi Fotoelektrokatalisis

Fotoelektrokatalisis merupakan proses reaksi katalisis dengan bantuan foton dan tegangan bias permukaan fotokatalis. Mekanisme fotoelektrokatalisis seperti pada fotokatalisis biasa, tetapi dengan penambahan variabel medan elektrik. Dalam sistem foto elektro katalisis ini dapat diamati hubungan reaksi fotokatalitik dengan arus yang muncul, pada berbagai besaran tegangan bias listrik.

Tegangan dengan bias potensial positif yang diberikan pada permukaan fotokatalis, membuat elektron-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 TiO_2 . Elektron-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 organik¹⁶.

2.5.2 Fotoelektrokatalisis pada senyawa organik

Berdasarkan absorpsivitas senyawa organik dan proses adsorpsi yang terjadi pada permukaan TiO_2 maka senyawa organik dikelompokkan menjadi dua, yaitu :

(1) Adsorbat lemah

Adsorbat lemah adalah zat organik yang tertahan lemah pada permukaan 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 elektron 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 seperti glukosa, methanol dan fenol, keduanya mewakili senyawa organik penting yang terdapat dalam air limbah.

(2) adsorbat kuat

Adsorbat kuat memiliki interaksi yang kuat dengan permukaan 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 TiO_2 .

Contoh zat yang termasuk ke dalam kelompok adsorbat kuat ini adalah asam karboksilat, asam dikarboksilat seperti seperti KHP, asam benzoat, asam oksalat, asam salisilat dan asam malonat. 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 TiO_2 melalui adsorpsi. Interaksi ini bergantung pada pH dikarenakan protonasi atau deprotonasi permukaan TiO_2 dan ion ftalat. Namun dilaporkan pula *photocurrent* dengan adanya KHP hampir tidak berubah pada pH 2,0 -10,0.¹⁶

BAB III

METODOLOGI PENELITIAN

3.1 Alat dan Bahan Kimia

3.1.1 Alat-alat yang digunakan

Peralatan yang digunakan dalam penelitian ini adalah:

- Lampu UV
- Lampu visible (lampu wolfram)
- Potensiostat eDAQ 401
- Komputer, software Power suite
- Furnace (Thermolyne)
- Tabung gelas dengan diameter dalam 0.8 cm
- Spektrofotometer UV-Vis
- Fourier Transform Infra Red (FTIR)
- Scanning Electron Microscopy (SEM)
- Difraktometer sinar X (XRD)
- Peralatan-peralatan gelas

3.1.2 Bahan-bahan kimia yang digunakan

Bahan yang digunakan dalam penelitian ini antara lain:

- Titanium Tetraisopropoksida/ TTIP (Aldrich)
- Tin klorida (Merck)
- Asam fluoride (Merck)
- Diethylamine (Merck)
- Natrium Nitrat (Merck)
- Asam Benzoat (Merck)
- Zat warna Azo Congo Red (Merck)
- Air Destilasi

3.2. Prosedur Kerja

3.2.1. Preparasi tabung gelas berpengantar

Tabung gelas dengan diameter dalam 0.8 cm diisi dengan 0.5 ml larutan $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}/\text{HF}$ dengan konsentrasi 0.5 M/ 0,025 M, kemudian dikalsinasi pada suhu 400 °C kurang lebih selama 1 jam. Tabung gelas dipotong sepanjang 3 cm dan siap digunakan sebagai *Transparent Conductive Glass* (TCO) untuk dilapisi katalis TiO_2 (hambatan sekitar 10-100 Ω/square).

3.2.2. Pembuatan TiO_2 dan N- TiO_2 metode sol-gel

Larutan koloid TiO_2 disiapkan dengan hidrolisis terkontrol dari Titanium (IV) tetraisopropoksida dalam air. Sebanyak 5 ml TTIP (97%, Aldrich) dalam

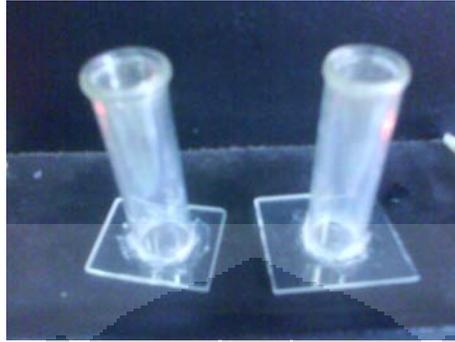
isopropil alkohol (5:95) diteteskan 1ml/menit ke dalam 900 ml air distilasi pada pH 2 (dengan HNO₃). Campuran diaduk selama 12 jam. Larutan ini stabil untuk beberapa waktu.

Untuk mendoping dengan nitrogen, sol yang sama kemudian diaduk menggunakan *magnetik stirrer* yang diikuti dengan penambahan larutan diethylamine (Merck) (C₄H₁₁N, 99.0%, Merck) untuk menghasilkan sol TiO₂ yang mengandung nitrogen. Penambahan larutan diethylamine divariasikan, yaitu 1:1/4 ; 1:1/2 : 1:1 ; dan 1:2 (Volume sol TiO₂ : Volume diethylamine)

Sebagian larutan dikalsinasi pada suhu 400°C selama 2 jam untuk menghasilkan bubuk TiO₂ dan N-TiO₂, sedangkan sebagian lagi digunakan untuk dilapiskan pada tabung gelas yang telah dipreparasi.

3.2.3. Preparasi elektroda *Inner Wall Conductive Glass Tube (IWCGT)*

Tabung gelas (TCO) yang telah dipreparasi sebelumnya diimmobilisasi dengan sol TiO₂ dan N-TiO₂ dengan cara melapiskan pada dinding bagian dalam tabung secara merata selama 10 menit dengan teknik dip coating. Kemudian tabung dikalsinasi menggunakan tanur dengan suhu 150°C lalu dinaikkan secara bertahap (~ 4°C/menit) hingga mencapai 400°C. Suhu pemanasan tersebut ditahan selama 2 jam agar pembentukan kristal jenis *anatase* berlangsung dengan baik. Agar diperoleh lapisan tipis yang merata pada permukaan dinding tabung, proses pelapisan diulang sebanyak delapan kali.

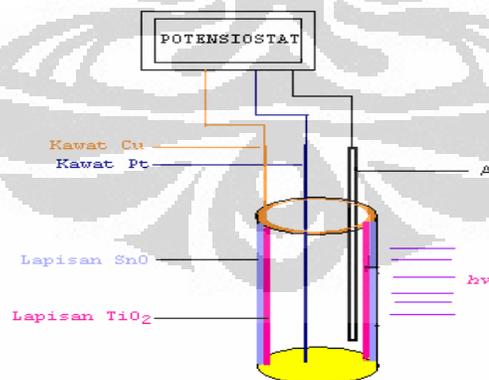


Gambar 3.1 Elektroda Kerja IWCCT

3.2.4. Preparasi sel fotoelektrokatalitik dengan sistem tiga elektroda

Sel fotoelektrokatalitik disusun atas tiga jenis elektroda, yaitu:

1. Elektroda kerja IWCCT TiO_2 dan N-TiO_2
2. Elektroda counter Pt
3. Elektroda referens Ag/AgCl



Gambar 3.2. Sel Fotoelektrokatalitik dengan sistem tiga elektroda

3.2.5. Karakterisasi katalis TiO₂ dan N-TiO₂

Katalis TiO₂ dan N-TiO₂ dianalisis dengan *Diffuse Reflectance UV-Vis* untuk mengetahui energi celah kedua katalis tersebut. Pengukuran dengan alat SEM-EDX untuk mengetahui morfologi permukaan katalis TiO₂ dan N-TiO₂ serta komposisi unsur yang terkandung dalam kedua katalis tersebut. Pengukuran dengan FTIR digunakan untuk mengetahui adanya indikasi pembentukan ikatan Ti dengan Nitrogen. Pengamatan dengan alat XRD untuk mendapatkan informasi struktur kristal TiO₂ dan N-TiO₂ hasil sintesis.

3.2.6. Pengujian aktivitas Fotokatalitik

3.2.6.1. Pembuatan larutan Uji

Larutan induk *Congo Red* 1000 ppm dibuat dengan cara melarutkan 1 gram serbuk *Congo red* dalam 1 liter akuabides. Konsentrasi *congo red* yang digunakan untuk pengukuran adalah 1, 2, 3, 4, 5 ppm. Untuk membuat larutan tersebut, dari larutan induk dibuat larutan intermediet 100 ppm dengan cara memipet 25 ml larutan induk *congo red* ke dalam labu ukur 250 ml yang selanjutnya dari larutan intermediet tersebut dipipet 0,5, 1, 1,5, 2, dan 2,5 ml ke dalam labu ukur 50 ml.

3.2.6.2. Proses Degradasi Larutan Uji *Congo Red*

Larutan Congo Red sebanyak 20 ml dengan konsentrasi 4 ppm ditempatkan dalam beaker glass dengan perlakuan:

- a) Menggunakan TiO_2 dengan irradiasi UV
- b) Menggunakan N- TiO_2 dengan irradiasi UV
- c) Menggunakan TiO_2 dengan irradiasi cahaya visible
- d) Menggunakan N- TiO_2 dengan irradiasi cahaya visible

Larutan sampel dilakukan pengukuran dengan spektrofotometer UV-Vis pada 5, 10, 20, 30, 40, 50, 60 menit.

3.2.7. Pengujian Aktivitas Fotoelektokatalitik

3.2.7.1. Pembuatan larutan Uji

Larutan induk NaNO_3 2 M dibuat dengan menimbang 84.99 gram NaNO_3 (BM = 84.99 g/mol) ke dalam labu ukur 500 mL. Larutan elektrolit NaNO_3 0.1 M dibuat dengan mengencerkan 250 mL larutan induk 2M menjadi 5 liter larutan dengan aquadest. Larutan elektrolit NaNO_3 0.1 M ini yang digunakan untuk menyiapkan seluruh larutan uji.

Larutan induk asam benzoat 1000 ppm dibuat dengan cara melarutkan 1.0 gram asam benzoat dalam 1 liter akuabides. Konsentrasi asam benzoat yang digunakan untuk pengukuran adalah 5, 10, 20, 30, 40, 50 ppm. Untuk membuat larutan dengan konsentrasi 5, 10, 20, 30, 40, dan 50 ppm, dari larutan induk tersebut dibuat larutan intermediet 100 ppm dengan cara memipet 25 ml larutan induk asam benzoat ke dalam labu ukur 250 ml yang selanjutnya dari larutan intermediet tersebut dipipet 2,5, 5, 10, 15, 20, dan 25 ml ke dalam labu ukur 50 ml.

3.2.7.2. Pengukuran respon *photocurrent* asam benzoat

Respon *photocurrent* degradasi asam benzoat oleh TiO_2 dan N- TiO_2 dilakukan dengan teknik Multi Pulse Amperometri dengan potensial: 100 mV^{23,24}, Steps (banyak data) : 50, Width (waktu degradasi) : 2000 ms. Sebelum dilakukan pengukuran terhadap seri larutan asam benzoat terlebih dahulu dilakukan pengukuran respon terhadap elektrolit. Irradiasi dilakukan menggunakan sumber cahaya UV dan cahaya visible.

BAB IV

HASIL DAN PEMBAHASAN

4.1 Sintesis TiO₂ dan N-TiO₂

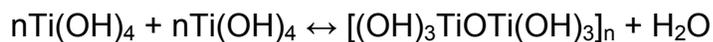
TiO₂ dan N-TiO₂ yang digunakan dalam penelitian ini disintesis dengan menggunakan metode sol-gel. Proses sol-gel merupakan salah satu cara yang banyak digunakan untuk preparasi material logam oksida, dimana dimulai dengan pembuatan sol dari senyawa prekursor, lalu mengubahnya menjadi gel, dan penghilangan pelarut. Gel akan terbentuk bila molekul-molekul prekursor berpolimerisasi membentuk rantai-rantai yang saling berikatan silang pada titik tertentu menjadi makromolekul hingga pelarut terjebak didalamnya.

Prekursor yang digunakan dalam penelitian ini adalah Titanium isopropoksida (TTIP), yang akan mengalami rangkaian reaksi sebagai berikut²⁰:

Tahap 1: Hidrolisis



Tahap 2 : Polimerisasi Kondensasi



Sedangkan untuk mendoping dengan nitrogen, pada sol yang telah terbentuk ditambahkan diethylamine sebagai sumber nitrogen, dimana

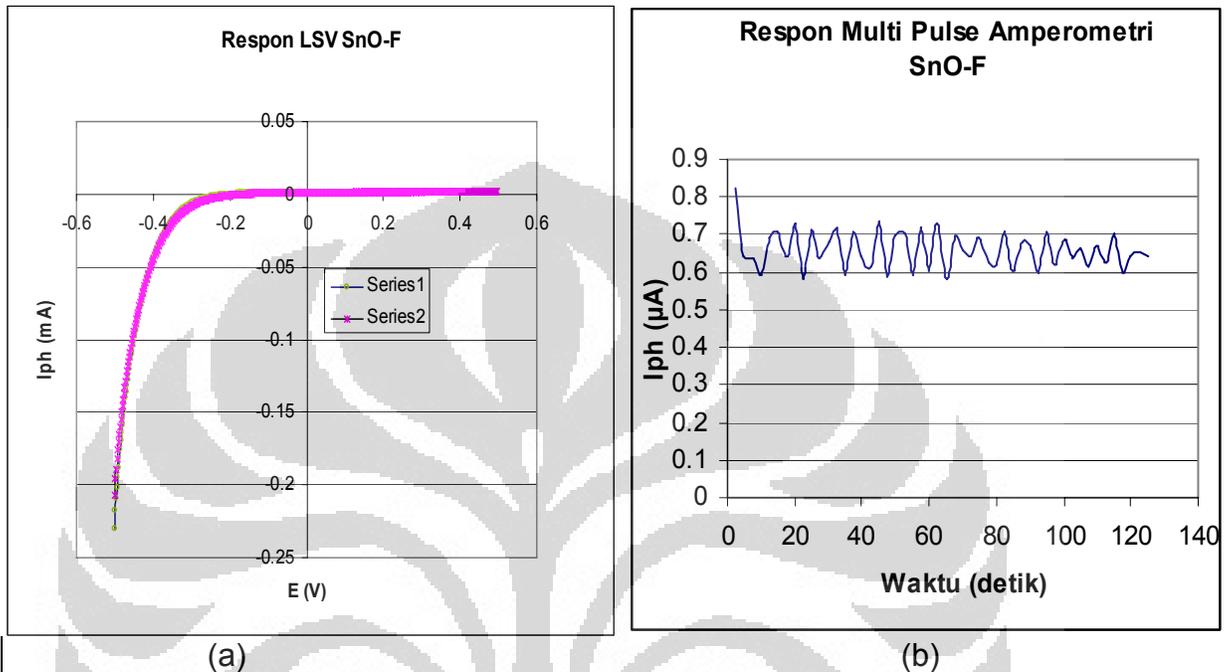
diharapkan nitrogen yang ada akan dapat menggantikan beberapa posisi atom oksigen pada TiO_2 . Doping yang dilakukan bertujuan untuk menurunkan energi celah dari semikonduktor TiO_2 tersebut.

Selanjutnya dari sol-gel yang telah terbentuk ini sebagian dikalsinasi langsung pada temperatur 400°C selama 2 jam untuk memperoleh bubuk katalis TiO_2 dan N- TiO_2 . Pemilihan temperatur ini mengacu pada penelitian terdahulu oleh Nurjanna²¹, dimana pada temperatur ini akan didapatkan kristal TiO_2 dalam bentuk anatase.

Selain dalam bentuk bubuk, sol gel TiO_2 yang telah terbentuk diimmobilisasi pada suatu substrat berpenghantar. Pada penelitian ini lapisan TiO_2 dan N- TiO_2 dibuat dengan mengimmobilisasikan TiO_2 sol gel pada bagian dalam tabung gelas berpenghantar (*inner Wall Conductive Glass Tube/ IWCGT-SnO-F*). Dengan menggunakan sistem ini, diharapkan akan diperoleh beberapa keuntungan yaitu mempunyai luas permukaan aktif yang lebih besar dan dapat berfungsi sebagai wadah larutan uji.

Substrat gelas berpenghantar disiapkan dari tabung reaksi kecil yang dilapisi oleh senyawa yang bersifat konduktif yaitu SnO yang didoping Fluor. SnO merupakan suatu senyawa yang bersifat semikonduktor, lalu setelah di doping dengan Fluor maka sifatnya menjadi konduktif sehingga dapat berfungsi sebagai substrat penghantar. Syarat dari substrat penghantar yang akan digunakan adalah substrat tersebut tidak bersifat fotokatalitik, sebab hal ini akan mengganggu respon yang dihasilkan dari sinyal fotokatalitik yang dihasilkan dari aktifitas fotokatalitik TiO_2 .

Pada Gambar 4.1 ditampilkan respon SnO-F pada larutan uji elektrolit NaNO_3 0,1 M.



Gambar 4.1 Respon SnO-F pada Linear Sweep Voltametry (a) dan Multi Pulse Amperometri, pada potensial tetap sebesar 100mV^{23,24}(b)

Pada Gambar 4.1 (a) dapat diketahui bahwa respon yang dihasilkan pada keadaan lampu hidup dan mati adalah berhimpit, yang menandakan tidak adanya aktifitas fotokatalitik selama iluminasi tersebut. Dan dari Gambar 4.1 (b) juga dapat diketahui bahwa tidak terjadi lonjakan arus ketika lampu dihidupkan, sehingga dapat memperkuat bukti bahwa SnO-F tidak bersifat fotokatalis dan dapat dijadikan substrat berpenghantar pada reaksi fotokatalitik ini.

Proses pelapisan TiO_2 dan N-TiO_2 pada tabung gelas berpenghantar ini menggunakan teknik *dip coating*. Pelapisan dilakukan sebanyak delapan kali sesuai metode yang dilakukan oleh Nurjanna²¹, setelah itu dilakukan kalsinasi pada temperatur 400°C selama 2 jam^{21,23,24} untuk memperoleh kristal yang berbentuk anatase. Untuk meyakinkan bahwa gelas konduktif tidak mengalami kerusakan sebelum dan sesudah pelapisan maka dilakukan pengukuran hambatan. Nilai hambatan IWCGT- TiO_2 dan IWCGT- NTiO_2 dapat dilihat pada Tabel 4.1.

Pada Tabel 4.1 terlihat bahwa nilai hambatan IWCGT sebelum dan sesudah pelapisan tidak mengalami perubahan yang cukup nyata, yang menunjukkan tidak terjadi kerusakan substrat selama proses pelapisan dan kalsinasi. Sedangkan pada IWCGT yang telah dilapisi TiO_2 maupun N-TiO_2 mengalami perubahan nilai hambatan yang besar yang menunjukkan bahwa IWCGT tersebut telah dilapisi oleh TiO_2 maupun N-TiO_2 .

Tabel 4.1 Nilai hambatan tabung gelas berpenghantar

Yang diukur	Sebelum Pelapisan Hambatan(Ω)	Sesudah 8x Pelapisan Hambatan(Ω)
IWCGT-IWCGT	102	118
IWCGT- TiO_2	-	765
IWCGT-IWCGT	111	120
IWCGT- NTiO_2	-	809

Data ini semakin diperkuat dengan pengukuran berat substrat pada tiap kali pelapisan yang dapat dilihat pada Tabel 4.2. Dari data Tabel 4.2 dapat dilihat bahwa berat substrat setelah pelapisan dengan TiO₂ adalah sebesar 0,0078 mg atau 0,2108% dari berat awal, sedangkan dengan N-TiO₂ adalah sebesar 0,0081 mg atau 0,2587% dari berat awal.

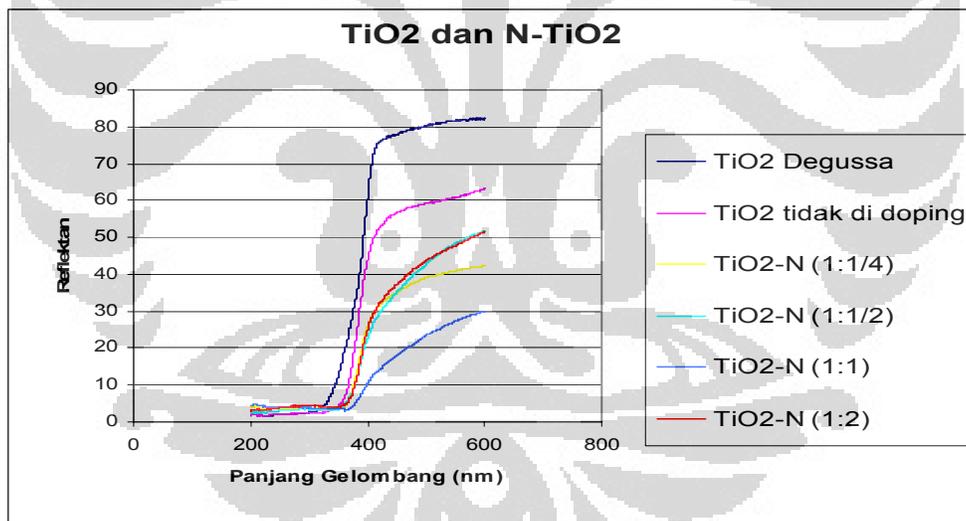
Tabel 4.2 Kenaikan berat substrat setelah dilapisi TiO₂

Pelapisan Ke	Berat (mg)		Selisih berat (mg)		% Kenaikan		luas, cm ²	Loading (mg/cm ²)	
	TiO ₂	N-TiO ₂	TiO ₂	N-TiO ₂	TiO ₂	N-TiO ₂		TiO ₂	N-TiO ₂
0	3,7009	3,1308					1/4π x 0,8		
1	3,7015	3,1311	0,0006	0,0003	0,0162	0,0096		0,0009	0,0005
2	3,7016	3,1315	0,0007	0,0007	0,0189	0,0224		0,0011	0,0011
3	3,7018	3,1317	0,0009	0,0009	0,0243	0,0287		0,0014	0,0014
4	3,7019	3,1318	0,0010	0,0010	0,027	0,0319		0,0016	0,0016
5	3,7020	3,1320	0,0011	0,0012	0,0297	0,0383		0,0017	0,0019
6	3,7020	3,1321	0,0011	0,0013	0,0297	0,0415		0,0017	0,0021
7	3,7021	3,1321	0,0012	0,0013	0,0324	0,0415		0,0019	0,0021
8	3,7021	3,1322	0,0012	0,0014	0,0324	0,0447		0,0019	0,0022
Total			0,0078	0,0081	0,2108	0,2587		0,0124	0,0129

4.2 Karakterisasi TiO₂ dan N-TiO₂

4.2.1 Karakterisasi dengan *Diffuse Reflectance UV-VIS*

Pengukuran dengan *Diffuse Reflectance UV-Vis* ini bertujuan untuk mengetahui karakter serapan pada daerah panjang gelombang baik UV maupun Visible (200-600nm). Pada Gambar 4.2 dapat diamati bahwa untuk TiO₂ dan N-TiO₂ dengan variasi penambahan jumlah dopan memiliki profil spektrum reflektan yang berbeda. Profil spektrum reflektan tersebut jelas menunjukkan bahwa N-TiO₂ memiliki wilayah serapan didaerah sinar tampak ($\lambda > 400$ nm).



Gambar 4.2 Spektrum *Diffuse Reflectance* TiO₂ dan N-TiO₂ (Reflektan vs Panjang Gelombang)

Berdasarkan spektrum yang diperoleh, celah energi ditentukan dengan menggunakan persamaan:

$$F(R) = K/S = (1-R)^2/2R$$

Dimana: $F(R)$ =Faktor Kubelka-Munk

K = Koefisien Absorpsi

S = Koefisien *Scattering*

R = Nilai Reflektan yang diukur

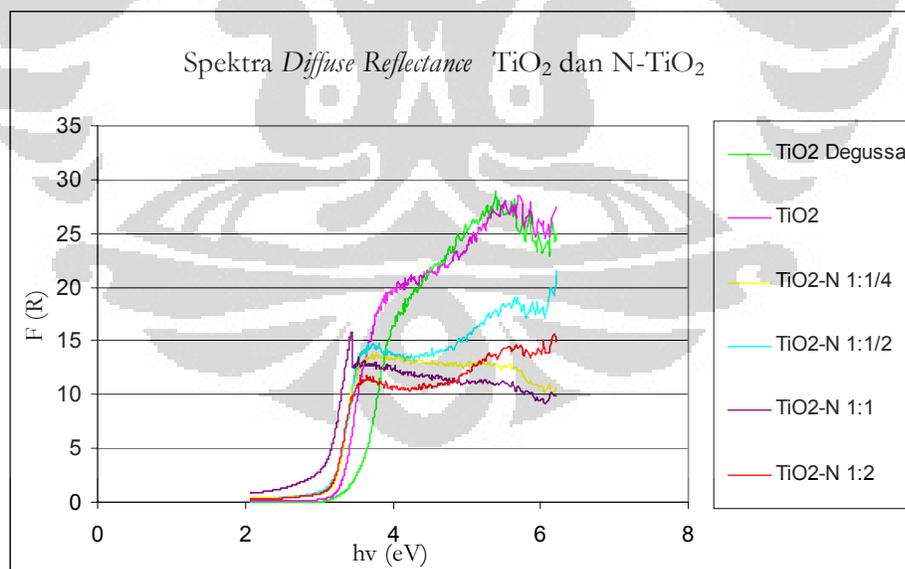
$$F(R) = A(h\nu - E_g)^{m^2}$$

Dimana: A = Konstanta Proporsional

E_g = Energi Gap (Energi celah)

$m = 1$ untuk transisi langsung yang diperbolehkan

Dengan memplotkan $F(R)$ terhadap $h\nu$ dan ekstrapolasi daerah liniernya maka dapat ditentukan nilai $h\nu$ pada $F(R) = 0$, yang tidak lain adalah nilai energi celah dari spesi pengabsorpsi. Dengan pendekatan tersebut energi celah lapisan tipis TiO_2 maupun N-TiO_2 ditentukan.



Gambar 4.3 Spektrum *Diffuse Reflectance* TiO_2 dan N-TiO_2 (Faktor kubelka

Munk vs $h\nu$)

Tabel 4.3 Nilai *Band Gap* TiO₂ dan N-TiO₂

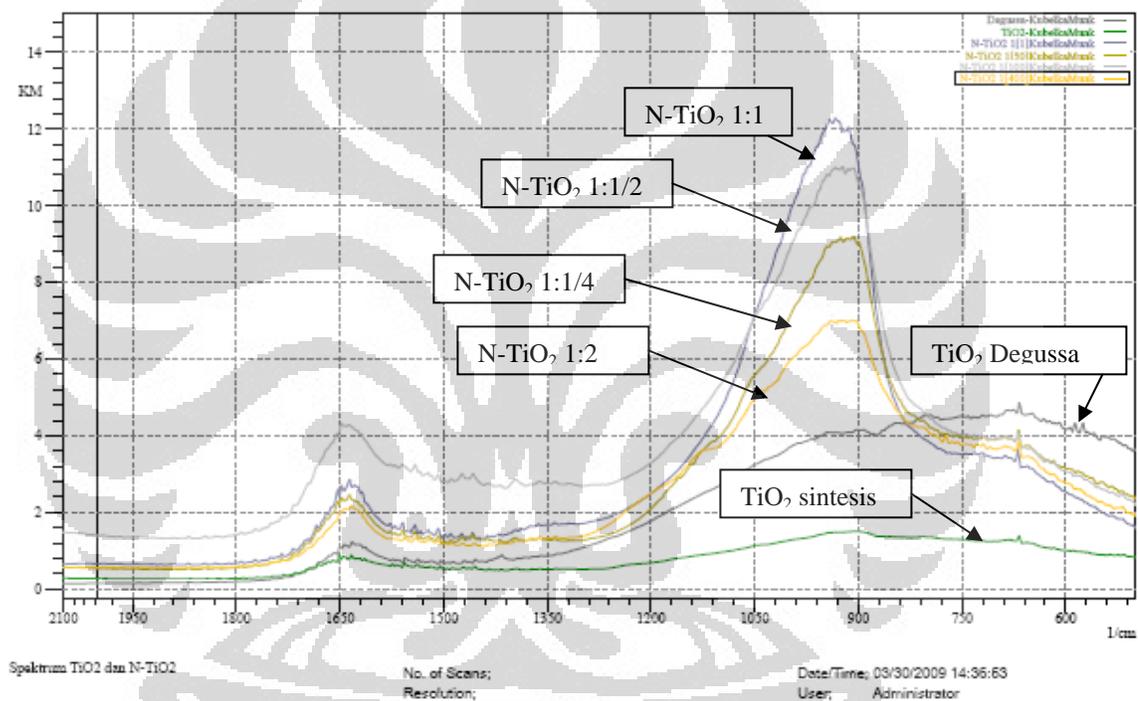
Sampel	Band Gap (eV)
TiO ₂ Degussa	3,5049
TiO ₂ Sintesis	3,2861
N-TiO ₂ 1:1/4	3,1343
N-TiO ₂ 1:1/2	3,1255
N-TiO ₂ 1:1	3,0169
N-TiO ₂ 1:2	3,0982

Pada Tabel 4.3 dapat dilihat bahwa nilai *band gap* dari TiO₂ degussa, TiO₂ sintesis dan TiO₂ yang didoping nitrogen dengan variasi penambahan jumlah dopan memiliki nilai yang berbeda-beda (data perhitungan terdapat pada Lampiran I). Dimana TiO₂ yang telah di doping dengan nitrogen memiliki nilai energi *band gap* yang lebih kecil dibandingkan TiO₂ degussa maupun TiO₂ hasil sintesis. Dengan penurunan nilai *band gap* ini maka energi cahaya yang dibutuhkan untuk membentuk photohole (pita konduksi) dan fotoelektron (pita valensi) akan lebih kecil, misalnya cukup dengan menggunakan sumber cahaya visible. Selain itu dapat juga dilihat bahwa semakin banyak sumber nitrogen yang ditambahkan untuk membuat N-TiO₂ ternyata memiliki kenderungan semakin rendahnya nilai band gap meskipun tidak terlalu signifikan, dan nilai band gap optimum diperoleh pada perbandingan sol TiO₂ : diethylamine = 1:1.

4.2.2 Karakterisasi dengan spektrometri *Fourier Transform Infra Red*

(FTIR)

Pengukuran dengan FTIR ini bertujuan untuk mengidentifikasi keberadaan indikasi terbentuknya ikatan antara Ti dengan nitrogen, sebagai akibat atau pengaruh penambahan dopan nitrogen pada TiO_2 .



Gambar 4.4 Spektrum *Diffuse Reflectance* FTIR TiO_2 dan N-TiO_2

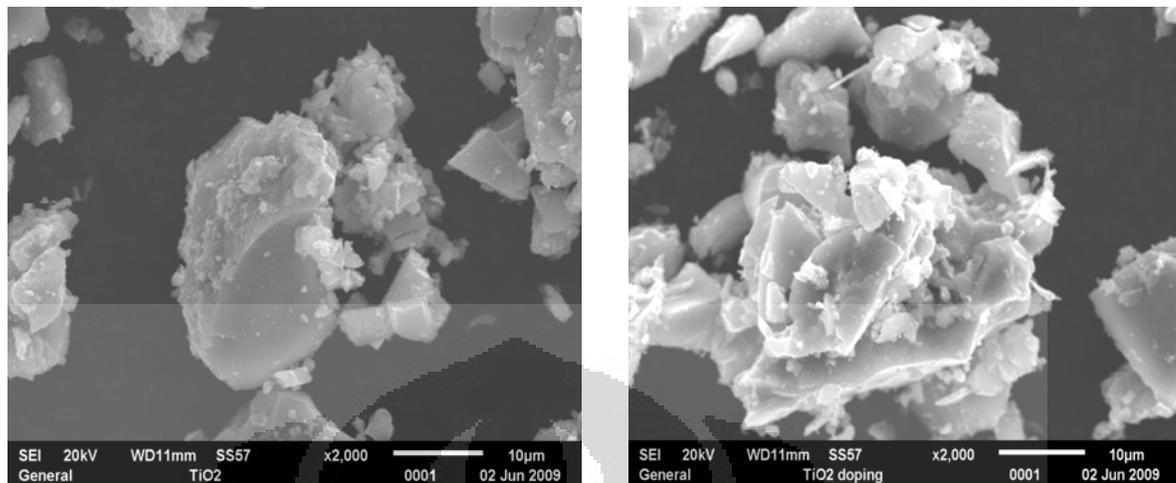
Pada Gambar 4.4 dapat diamati munculnya puncak serapan pada daerah bilangan gelombang $400\text{-}1250\text{ cm}^{-1}$ yang merupakan karakteristik dari ikatan $\text{O-Ti-O}^{6,22}$. Sedangkan puncak pada daerah bilangan gelombang $1625\text{ - }1650\text{ cm}^{-1}$ merupakan puncak terkait vibrasi tekuk OH yang berasal dari air

yang masih terperangkap dalam struktur kristal TiO_2 , atau gugus titanol. Selain itu dapat pula diamati bahwa profil puncak serapan yang dihasilkan dari TiO_2 hasil sintesis mirip dengan profil dari TiO_2 degussa P25. Sedangkan profil puncak serapan dari N-TiO_2 , meskipun menunjukkan daerah serapan yang serupa tetapi dengan profil yang tidak sama.

Untuk mengidentifikasi keberadaan N-TiO_2 didapat dengan cara membandingkan profil puncak serapan yang terbentuk, dimana pada pengukuran N-TiO_2 berbagai variasi penambahan dopan terjadi perubahan karakteristik dari profil puncak serapan dibanding profil dari TiO_2 sintesis dan TiO_2 degussa P25. Puncak serapan N-TiO_2 memiliki intensitas dengan kecenderungan semakin tinggi seiring bertambahnya kenaikan penambahan jumlah dopan. Pergeseran sinyal analitis ini dapat mengindikasikan telah terbentuknya ikatan lain selain O-Ti-O , yang diperkirakan adalah karena hadirnya ikatan Ti dengan N .

4.2.3 Karakterisasi dengan SEM-EDX

Hasil pengukuran SEM-EDX memberikan informasi topografi permukaan dan komposisi kimia unsur-unsur penyusun pada permukaan katalis TiO_2 dan N-TiO_2 . Gambar 4.5 merupakan foto SEM yang diambil dari katalis TiO_2 dan N-TiO_2 dalam bentuk bubuk.

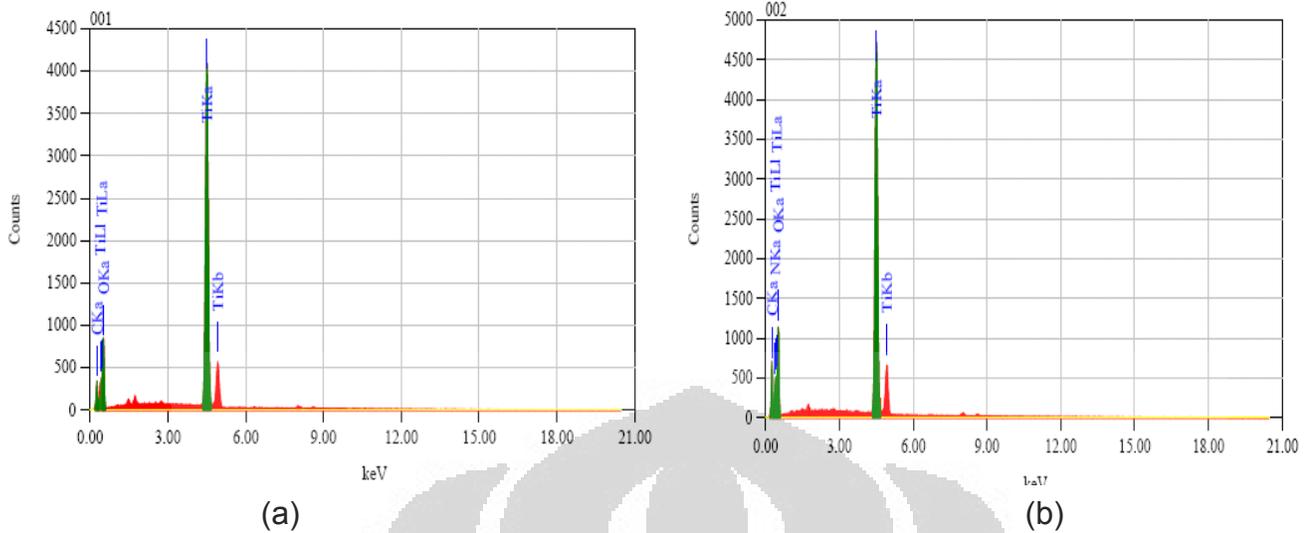


(a)

(b)

Gambar 4.5 Foto SEM Hasil Pengukuran Morfologi Permukaan Katalis TiO_2 (a) dan N-TiO_2 (b) Perbesaran 2000x

Pada Gambar 4.5 dapat dilihat bahwa bubuk katalis yang digunakan pada penelitian, baik TiO_2 maupun N-TiO_2 untuk pengujian fotokatalitik ternyata memiliki partikel yang masih menggumpal dan memiliki ukuran yang besar. Hal ini dapat disebabkan oleh terperangkapnya uap air pada struktur kristal TiO_2 yang dapat dijelaskan dari munculnya puncak terkait vibrasi OH pada spektrum FTIR yang diperoleh sebelumnya. Pada katalis heterogen, reaksi berlangsung pada permukaan katalis, oleh karena itu ukuran partikel yang terbentuk sangat mempengaruhi aktivitas dari katalis tersebut. Dengan semakin kecilnya ukuran partikel maka luas permukaan aktif dari katalis untuk bertumbukan dengan zat yang akan dikatalisis akan semakin besar sehingga reaksi terjadi lebih cepat. Komposisi yang terdapat dalam permukaan katalis tersebut dapat diketahui dengan EDX (*Energy Dispersive Xray*).



Gambar 4.6 Hasil analisa komposisi permukaan katalis TiO_2 (a) dan N-TiO_2 (b) dengan SEM-EDX

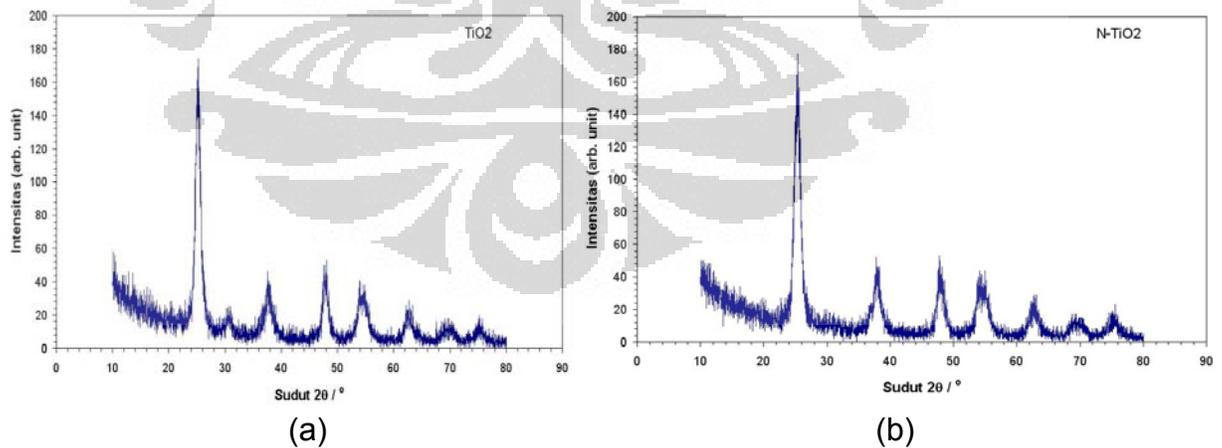
Gambar 4.6 menunjukkan kandungan unsur yang terdapat pada permukaan katalis. Sumbu x merupakan energi dari tiap unsur, sedangkan sumbu y merupakan intensitasnya. Dari spektra tersebut dapat dikonfirmasi adanya puncak N_{Ka} pada 0,392 KeV (lihat Gambar 4.6 b dan Tabel 4.4) sebagai indikasi keberadaan elemen nitrogen pada N-TiO_2 hasil preparasi, yang menandakan keberhasilan doping unsur nitrogen kedalam matrik TiO_2 . Sementara seperti seharusnya, pada TiO_2 yang tidak didoping puncak tersebut tidak muncul, tetapi hanya muncul puncak-puncak terkait C_{Ka} , O_{Ka} , dan Ti_{Ka} pada 0,277 ; 0,525 ; dan 4,508 KeV (Gambar 4.6 a dan Tabel 4.4). Kemunculan sinyal puncak C_{Kb} mengindikasikan adanya sisa karbon dari bahan organik prekursor yang digunakan dan juga berasal dari karbon tip yang dipakai dalam proses pengukuran SEM. (Data komposisi unsur penyusun katalis terdapat pada Lampiran II)

Tabel 4.4 Kadar Unsur penyusun katalis TiO_2 dan N-TiO_2 hasil pengukuran dengan SEM-EDX

Unsur	Posisi Puncak (KeV)	Komposisi Unsur dalam Fotokatalis (%)	
		TiO_2	N-TiO_2
C_{Kb}	0,277	4,47	7,79
O_{Kb}	0,525	44,63	43,22
Ti_{Ka}	4,508	50,90	44,26
N_{Kb}	0,392	-	4,74

4.2.4 Karakterisasi dengan Xray Difraktometer (XRD)

Karakterisasi dengan alat XRD dilakukan untuk mendapatkan informasi struktur kristal TiO_2 maupun N-TiO_2 hasil sintesis. Bahan TiO_2 dan N-TiO_2 yang dianalisis adalah hasil kalsinasi gel yang tidak dilapiskan pada substrat gelas, namun mendapatkan perlakuan panas yang sama dengan yang dilapiskan pada substrat gelas.



Gambar 4.7 Hasil analisis katalis TiO_2 (a) dan N-TiO_2 (b) metode sol-gel dengan alat XRD.

Gambar 4.7 merupakan difraktogram sinar X hasil analisis katalis TiO_2 dan N-TiO_2 . Pada gambar tersebut terlihat adanya puncak-puncak yang dapat memberikan informasi identitas bentuk kristal TiO_2 dan N-TiO_2 yang dibuat pada penelitian ini. Bentuk kristal dapat diketahui dengan membandingkan nilai 2θ atau $d(A)$ hasil pengukuran dengan kartu interpretasi data kristal TiO_2 standar. Nilai $d(A)$ hasil pengukuran dan kartu interpretasi data dapat dilihat pada Tabel 4.5.

Tabel 4.5 Nilai $d(A)$ hasil pengukuran dan kartu interpretasi data kristal TiO_2

Kartu interpretasi data $d(A)$		Pengukuran $d(A)$ hasil sintesis		Keterangan
Anatase	Rutile	TiO_2	N-TiO_2	
3,52	3,24	3.540	3.503	Anatase
2,378	2,487	2.379	2.373	Anatase
1,892	2,188	1.901	1.906	Anatase
1,699	2,054	1.670	1.698	Anatase
1,666	1,687	1.585		Anatase
1,481	1,623	1.488	1.481	Anatase
1,364	1,479		1.366	Anatase
1,338	1,359	1.347		Anatase
1,265	1,346	1.262	1.258	Anatase

Hasil pengukuran XRD untuk katalis TiO_2 menunjukkan adanya sepuluh buah puncak sedangkan pada N-TiO_2 terdapat tujuh buah puncak, yang bila dibandingkan dengan kartu interpretasi data menunjukkan bahwa

TiO₂ dan N-TiO₂ hasil sintesis merupakan kristal dengan struktur anatase. Dari puncak difraktogram yang diperoleh dan dengan bantuan persamaan Scherrer (data perhitungan ukuran kristalit terdapat pada Lampiran III), dapat diprediksi ukuran kristalit masing-masing kristalnya, yaitu 9.4076 nm untuk katalis TiO₂ dan 8.4056 nm untuk katalis N-TiO₂.

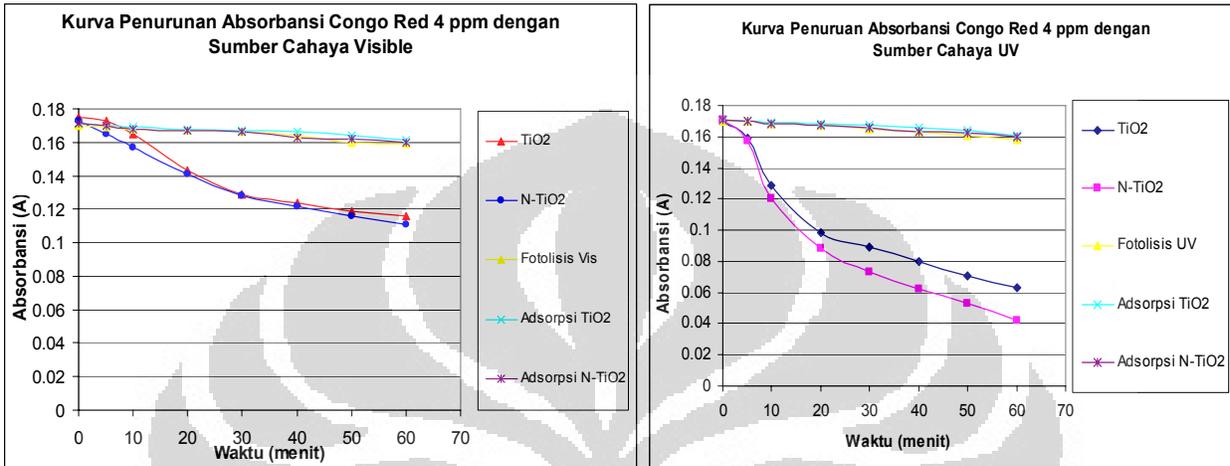
Dari data perubahan nilai energi gap hasil *diffuse reflectance*, terdapatnya perubahan karakteristik profil puncak serapan pada N-TiO₂ hasil FTIR, dan terdapatnya kandungan unsur nitrogen pada hasil EDX yang diperoleh mengindikasikan bahwa telah terdopingnya nitrogen pada struktur kristal TiO₂. Dan dari data XRD telah dibuktikan bahwa struktur kristal yang terbentuk adalah anatase baik pada TiO₂ maupun N-TiO₂ hasil sintesis. Oleh karena itu, selanjutnya dapat dilakukan uji aktivitas untuk mengetahui pengaruh dan perbedaan yang ditimbulkan dari keberadaan nitrogen sebagai dopan pada kristal TiO₂ tersebut.

4.3 Uji Aktivitas

4.3.1 Aktivitas Fotokatalitik

Dalam penelitian ini difokuskan untuk membandingkan aktivitas antara TiO₂ dan TiO₂ yang di doping (N-TiO₂) dengan nitrogen baik pada cahaya UV maupun visible pada waktu dan jumlah katalis yang sama. Zat uji yang digunakan kali ini adalah zat warna *congo red*. Katalis TiO₂ dan N-TiO₂ yang digunakan untuk uji ini berbentuk bubuk.

Pada prinsipnya, degradasi fotokatalitik ini akan mendegradasi zat organik menjadi CO_2 dan H_2O . Proses degradasi zat warna *congo red* ini dapat diamati dari penurunan nilai absorbansi maksimum dari *congo red*



($\lambda_{\text{maks}} = 500\text{nm}$).

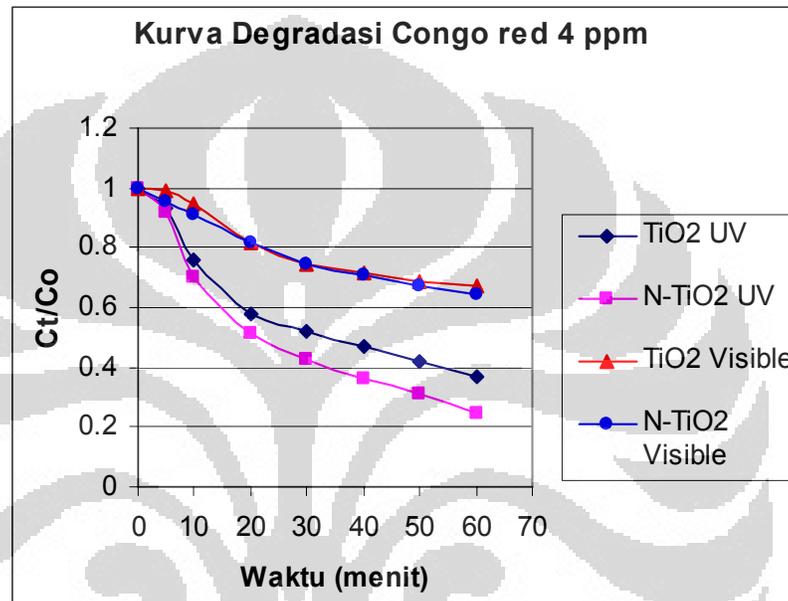
(a)

(b)

Gambar 4.8 Penurunan Absorbansi *Congo red* dengan cahaya UV (a) Visible (b)

Untuk membandingkan degradasi *congo red* secara fotokatalitik, dengan hilangnya *congo red* karena adsorpsi atau fotolisis dengan irradiasi lampu UV dan lampu visible maka perlu dilakukan percobaan kontrol seperti pada Gambar 4.8. Pada gambar tersebut, untuk kontrol adsorpsi dan fotolisis ternyata, tidak menunjukkan penurunan konsentrasi *congo red* yang signifikan dan membuktikan bahwa hilangnya atau terdegradasinya *congo red* benar diakibatkan oleh proses fotokatalisis.

Selanjutnya dapat dihitung perbandingan relatif antara konsentrasi akhir dan konsentrasi awal (C_t/C_o) dari *Congo red* yang menggambarkan fraksi dari *Congo red* yang masih terdapat dalam larutan, seperti ditunjukkan oleh Gambar 4.9



Gambar 4.9 Kurva Degradasi *Congo red* 4 ppm

Tabel 4.6 Persen *Congo red* yang masih tersisa

Waktu (menit)	% Congo Red sisa			
	TiO ₂ UV	N-TiO ₂ UV	TiO ₂ Visible	N-TiO ₂ Visible
0	100	100	100	100
5	93,53	91,82	98,87	95,4
10	75,88	70,21	94,38	90,79
20	57,65	51,52	82,03	81,59
30	52,35	42,76	74,17	74,11
40	47,06	36,33	71,36	70,66
50	41,76	31,07	68,55	67,2
60	37,06	24,65	66,87	64,33

Dari Gambar 4.9 dan Tabel 4.6 dapat diamati bahwa penurunan konsentrasi relatif pada N-TiO₂ lebih besar dibandingkan TiO₂, yang berarti bahwa N-TiO₂ dapat mendegradasi *congo red* lebih banyak dari pada TiO₂ dalam waktu yang sama pada sumber cahaya UV maupun visible. Dari data yang diperoleh ini, mengindikasikan bahwa katalis N-TiO₂ lebih aktif dibanding katalis TiO₂ dengan mendegradasi lebih banyak *congo red*.

Pada Gambar 4.9 dapat dilihat pengaruh dari sumber cahaya yang digunakan, yaitu sumber cahaya UV dan sumber cahaya visible. Dimana pada gambar tersebut dapat diamati bahwa sumber cahaya UV lebih banyak mendegradasi *congo red* yang ada yang ditunjukkan dengan penurunan yang lebih signifikan dari jumlah fraksi *congo red* dalam larutan dibanding sumber cahaya visible. Hal ini dapat dijelaskan dari energi yang dihasilkan oleh kedua sumber cahaya tersebut dimana sinar UV (panjang gelombang: 320-400 nm) memiliki energi foton yang lebih besar untuk dapat mengaktifkan katalis dibanding sinar visible (panjang gelombang: 400-650 nm).

4.3.1.1 Kinetika Reaksi Degradasi Fotokatalisis *Congo Red*

Tetapan laju degradasi *congo red* dapat ditentukan dengan menggunakan persamaan kinetika Langmuir-Hinshelwood.

$$r = \frac{dC}{dt} = kr\theta = \frac{krKCo}{(1+Kco)}$$

Dimana : dC/dt adalah Laju degradasi *Congo Red*

K_r adalah tetapan laju reaksi

θ adalah fraksi pelingkupan katalis oleh reaktan

K adalah tetapan absorpsi reaktan

C_0 adalah konsentrasi awal *congo red*

Jika persamaan tersebut diintegrasikan menjadi:

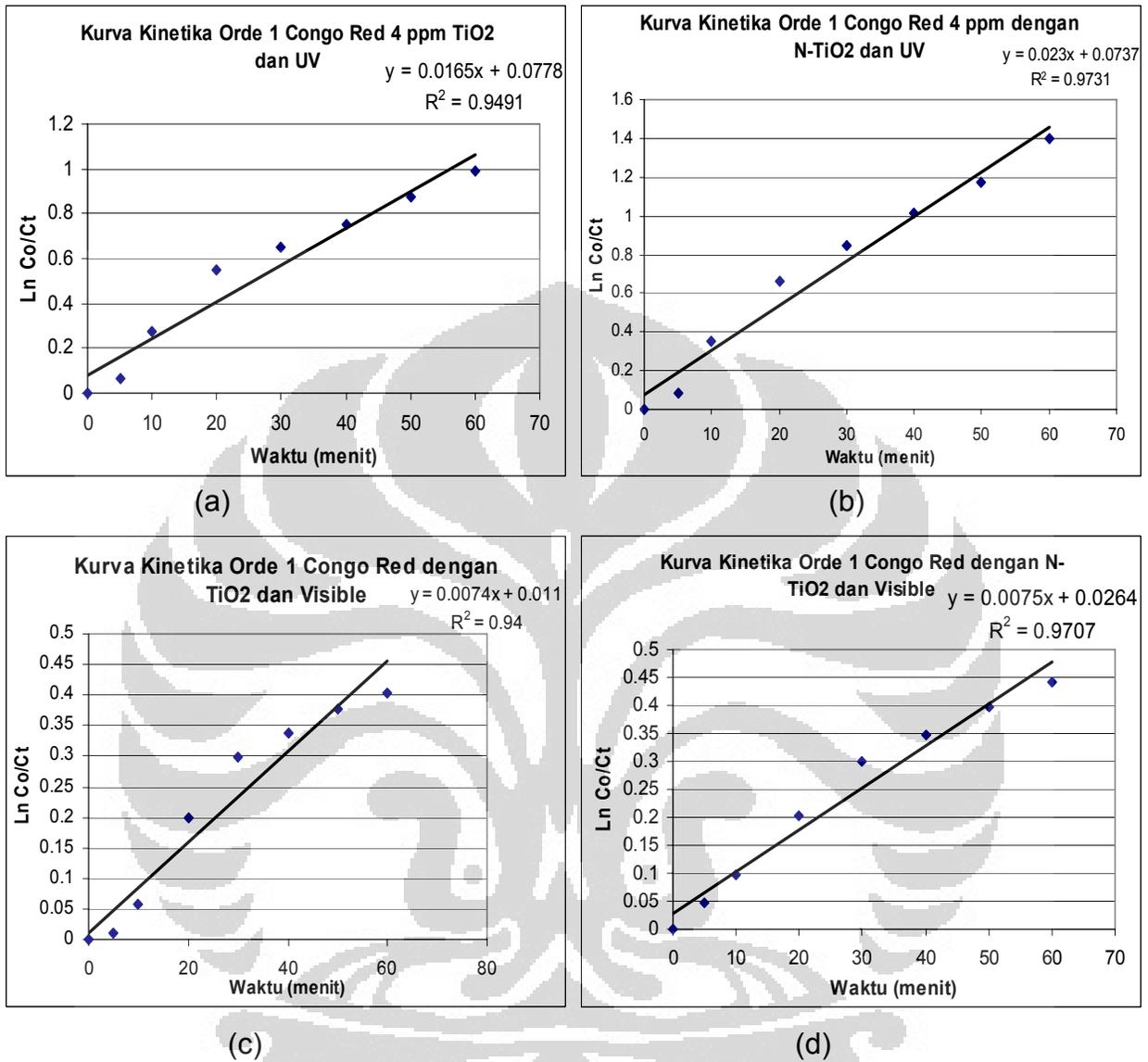
$$\ln \frac{C_0}{C} + \frac{k}{1+KsCs} (C_0-C) = \frac{krK}{1+KsCs} t$$

$$\ln \frac{C_0}{C} + k (C_0-C) = krKt$$

Jika konsentrasi awal (C_0) mempunyai nilai yang sangat rendah ($C_0 \ll 1$) maka persamaan kedua akan mengikuti persamaan laju reaksi orde satu.

$$\ln \frac{C_0}{C} + k = k' t$$

Plot antara $\ln C_0/Ct$ terhadap waktu irradiasi (t) menghasilkan kurva garis lurus dengan slope k' . Seperti ditunjukkan oleh Gambar 4.10.



Gambar 4.10 Kinetika Orde 1 Congo Red 4 ppm pada TiO₂ UV (a) N-TiO₂ UV (b) TiO₂ Visible (c) N-TiO₂ Visible (d)

Dari Tabel 4.7 dapat diketahui bahwa tetapan laju reaksi untuk N-TiO₂ lebih besar dibandingkan pada TiO₂ pada sumber cahaya UV maupun

visible, yang mengindikasikan lebih aktifnya katalis N-TiO₂ tersebut dibanding yang tidak didoping dengan nitrogen.

Tabel 4.7 Hasil perhitungan Tetapan Laju Reaksi Degradasi *Congo Red*

Variable	k' (ppm/menit)
Congo Red + TiO ₂ + UV	0.0165
Congo Red + N-TiO ₂ + UV	0.0230
Congo Red + TiO ₂ + Visible	0.0074
Congo Red + N-TiO ₂ + Visible	0.0075

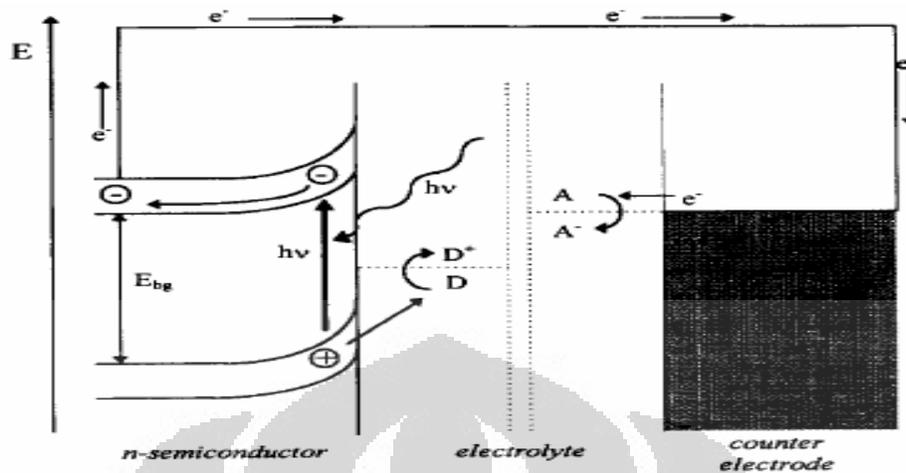
Dan dari tabel tersebut juga dapat diketahui bahwa tetapan laju reaksi untuk *congo red* yang didegradasi menggunakan sumber cahaya UV lebih besar dibandingkan yang menggunakan sumber cahaya visible yang tampak dari nilai tetapan laju yang diperoleh dengan menggunakan sumber cahaya visible dimana perbedaan yang terjadi sangat kecil sekali.

4.3.2 Aktifitas Fotoelektrokatalitik

Ketika TiO₂ menyerap sinar, elektron semikonduktor dipromosikan ke pita konduksi dan hole ditinggalkan pada pita valensi. Pada permukaan TiO₂ sistem serbuk, elektron tersebut terperangkap oleh gugus permukaan tetapi dari segi posisinya masih sangat dekat satu dengan yang lainnya. Dalam sistem seperti ini efisiensi reaksi fotokatalis tergantung pada kinetika reaksi permukaan, khususnya transfer elektron ke badan larutan.

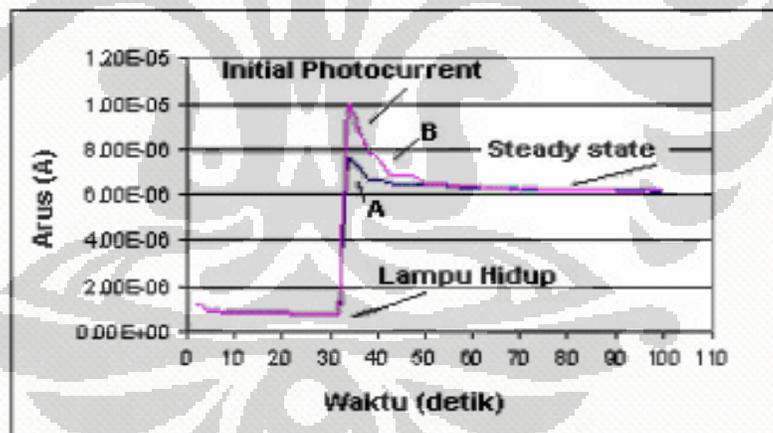
Reaksi oksidasi senyawa organik oleh photohole dan reaksi reduksi senyawa organik oleh photoelektron terjadi pada partikel yang sama, sehingga perlambatan dari salah satu proses ini akan memberikan kemudahan untuk terjadinya rekombinasi dari fotohole dan photoelektron yang menyebabkan reaksi fotokatalisis tidak dapat berlangsung.

Kelemahan diatas dapat diatasi dengan menempatkan lapisan TiO_2 diatas substrat penghantar. Substrat penghantar yang dilapisi oleh TiO_2 ini digunakan sebagai elektroda kerja dalam sel fotoelektrokimia dengan sistem tiga elektroda. Dengan memberikan bias potensial positif pada elektroda kerja dan illuminasi sinar UV maupun visible maka oksidasi fotokatalitik dari senyawa organik akan terjadi pada elektroda kerja. Dengan sistem seperti ini maka foto elektron yang terbentuk dialirkan melalui substrat penghantar dan sistem eksternal dan ditransfer ke larutan melalui *counter* elektroda dimana pada *counter* elektroda ini akan terjadi reduksi dari air dan juga oksigen. Sebagai akibatnya rekombinasi elektron dan hole dapat diminimalkan, dan dinamika arus elektron dapat diamati sebagai arus cahaya. Arus cahaya (*photocurrent*) ini akan dimonitor dan memberikan pengukuran langsung dari oksidasi senyawa organik pada permukaan elektroda kerja. Seperti yang ditunjukkan pada Gambar dibawah ini.



Gambar 4.11 Proses Fotoelektrokatalitik Menggunakan lapisan TiO_2 (elektroda kerja) dan Platina (elektroda *counter*).

4.3.2.1 Pengukuran Arus Cahaya dan Muatan (Q)

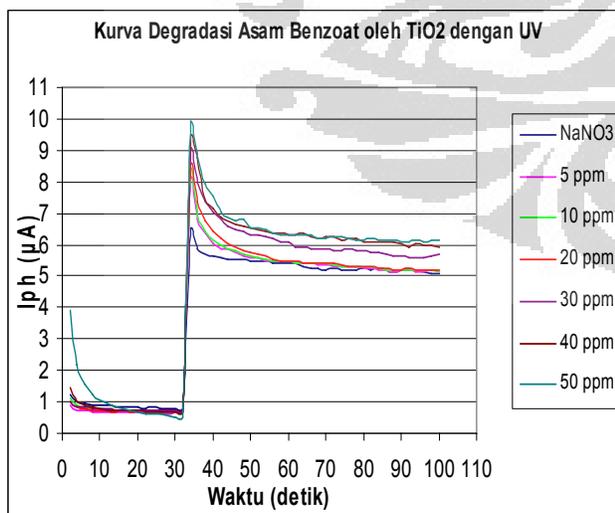


Gambar 4.12 Profil respon arus dan waktu untuk NaNO_3 0,1 M (A) dan NaNO_3 0,1 M yang mengandung senyawa organik (B)

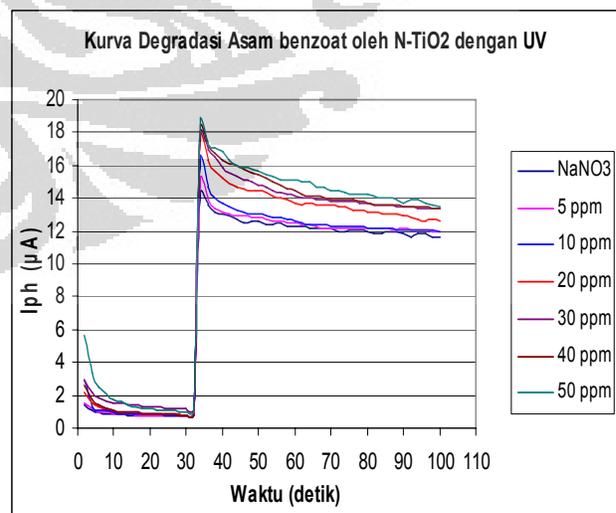
Gambar 4.12 menunjukkan profil arus cahaya terhadap waktu yang diperoleh selama degradasi senyawa organik pada lapisan tipis TiO_2 dalam

sel elektrokimia. Kronologi yang terjadi adalah dimana pada detik ke-0 lampu mati, pada saat ini proses yang terjadi adalah proses adsorpsi dan tidak terlihat adanya arus listrik. Pada detik ke-30 dimana sumber cahaya dihidupkan, terjadi oksidasi senyawa organik pada permukaan elektroda kerja TiO_2 maupun N-TiO_2 yang dapat dilihat dari timbulnya arus cahaya awal yang tinggi. Larutan akan terus teroksidasi sampai diperoleh arus yang mendatar (*steady state*).

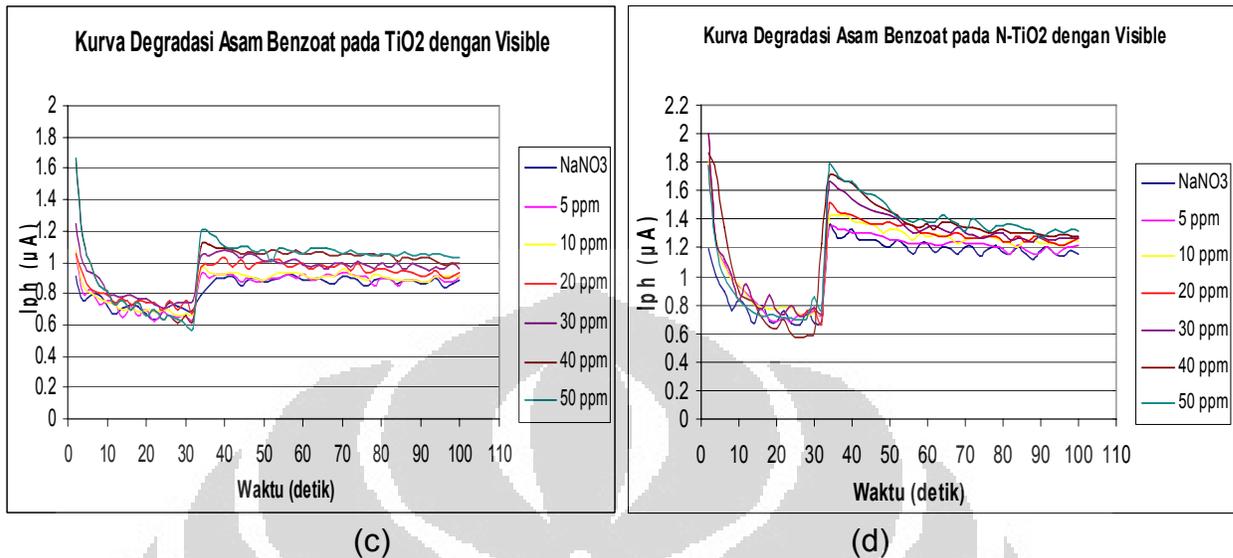
Pada Gambar tersebut juga dapat dilihat bahwa untuk larutan blanko elektrolit saja (A), arus yang dihasilkan lebih kecil, murni dari hasil oksidasi air. Sedangkan pada larutan elektrolit yang mengandung senyawa organik (B), arus yang dihasilkan berasal dari hasil oksidasi fotoelektrokatalitik senyawa organik dan juga berasal dari hasil oksidasi air. Oleh karena itu, ketika semua senyawa organik dalam sampel dikonsumsi, arus cahaya akan terus turun hingga ke tingkat yang sama dengan blanko elektrolit.



(a)



(b)



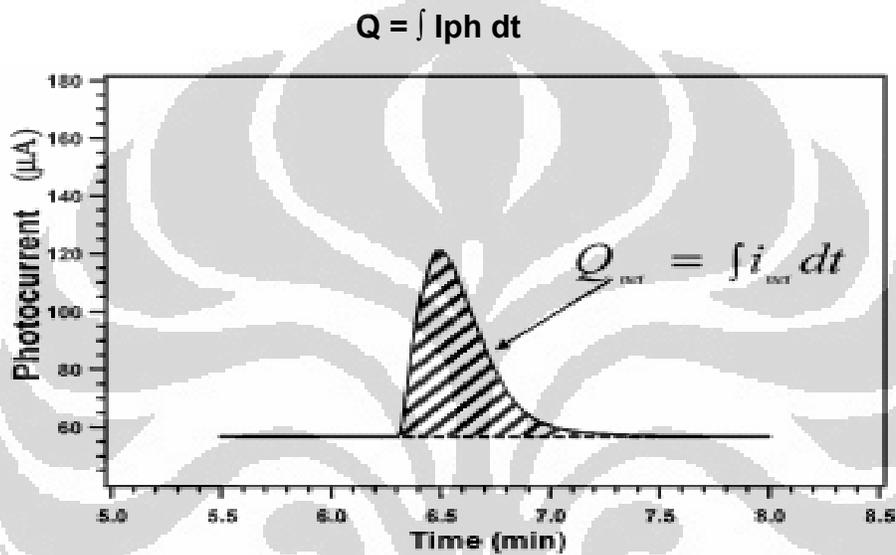
Gambar 4.13 Respon Arus Cahaya pada Asam Benzoat dengan TiO_2 iluminasi UV (a) N-TiO_2 iluminasi UV (b) TiO_2 iluminasi Visible (c) N-TiO_2 iluminasi Visible (d)

Pada penelitian ini, dilakukan degradasi terhadap senyawa asam benzoat. Gambar menunjukkan respon arus terhadap waktu yang dihasilkan oleh elektroda TiO_2 dan N-TiO_2 baik dengan dengan iluminasi sinar UV maupun Visible.

Pada Gambar 4.13 dapat diamati bahwa baik menggunakan sumber cahaya UV maupun visible, kedua katalis menunjukkan kenaikan *photocurrent* saat lampu dinyalakan, yang nilainya terus turun seiring berjalannya waktu degradasi zat organik menuju keadaan *steady state* dan mendekati arus dari blanko elektrolit. Dan pada kurva yang dihasilkan dapat

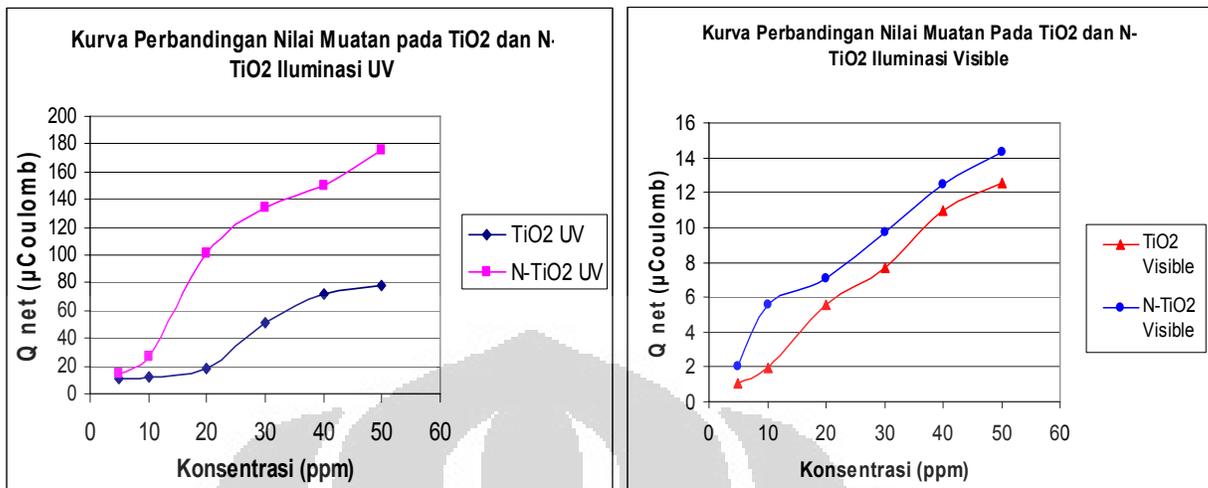
dilihat pula bahwa semakin tinggi konsentrasi asam benzoat yang diberikan, semakin tinggi pula arus yang dihasilkan.

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



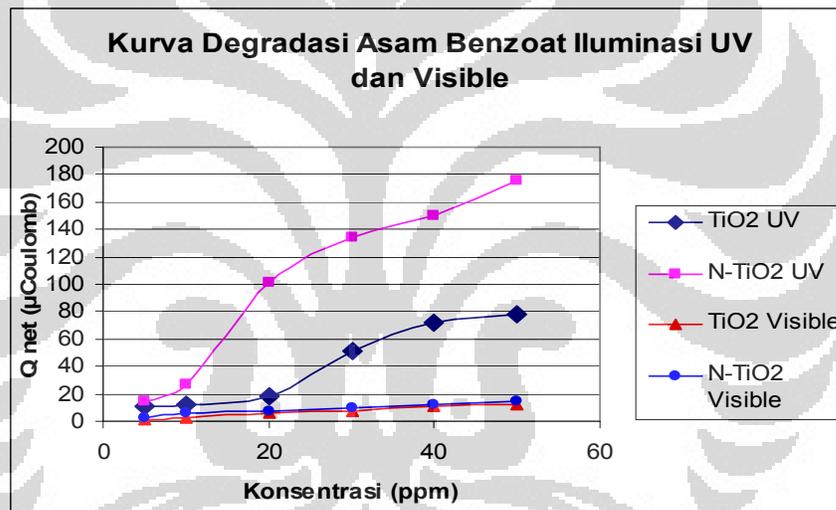
Gambar 4.14 Profil Pengukuran Muatan (Q)¹⁶

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.



(a)

(b)



(c)

Gambar 4.15 Kurva Degradasi Fotokatalitik Asam Benzoat pada TiO₂ dan N-TiO₂ iluminasi UV(a) Iluminasi Visible (b) dan Perbandingan keduanya (c)

Dari Gambar 4.15 dapat diamati bahwa semakin tinggi konsentrasi maka semakin tinggi muatan yang dihasilkan yang menggambarkan semakin banyaknya asam benzoat yang didegradasi oleh katalis. Pada iluminasi dengan sumber cahaya UV dapat diamati bahwa katalis N-TiO₂ menunjukkan

aktivitas yang signifikan dibandingkan katalis TiO_2 . Sedangkan pada iluminasi dengan sumber cahaya visible katalis N-TiO_2 juga menunjukkan aktivitas degradasi yang lebih tinggi namun tidak terlalu signifikan. (Data perhitungan muatan terdapat pada Lampiran VI)

Selain itu pada Gambar 4.15 dapat diamati pula pengaruh sumber cahaya yang diberikan dimana dengan menggunakan sumber cahaya UV dihasilkan muatan yang jauh lebih besar dibandingkan dengan sumber cahaya Visible yang menggambarkan bahwa semakin banyaknya asam benzoat yang didegradasi jika menggunakan sumber cahaya dengan energi yang lebih tinggi yaitu UV.

4.3.2.2 Kinetika Reaksi Degradasi Asam Benzoat

Tetapan laju degradasi Asam Benzoat dapat ditentukan dengan menggunakan persamaan kinetika Langmuir-Hinshelwood.

$$r = \frac{dC}{dt} = kr\theta = \frac{krKCo}{(1+Kco)}$$

Bila persamaan (L-H) ditransformasi menjadi fungsi inversi, maka didapat

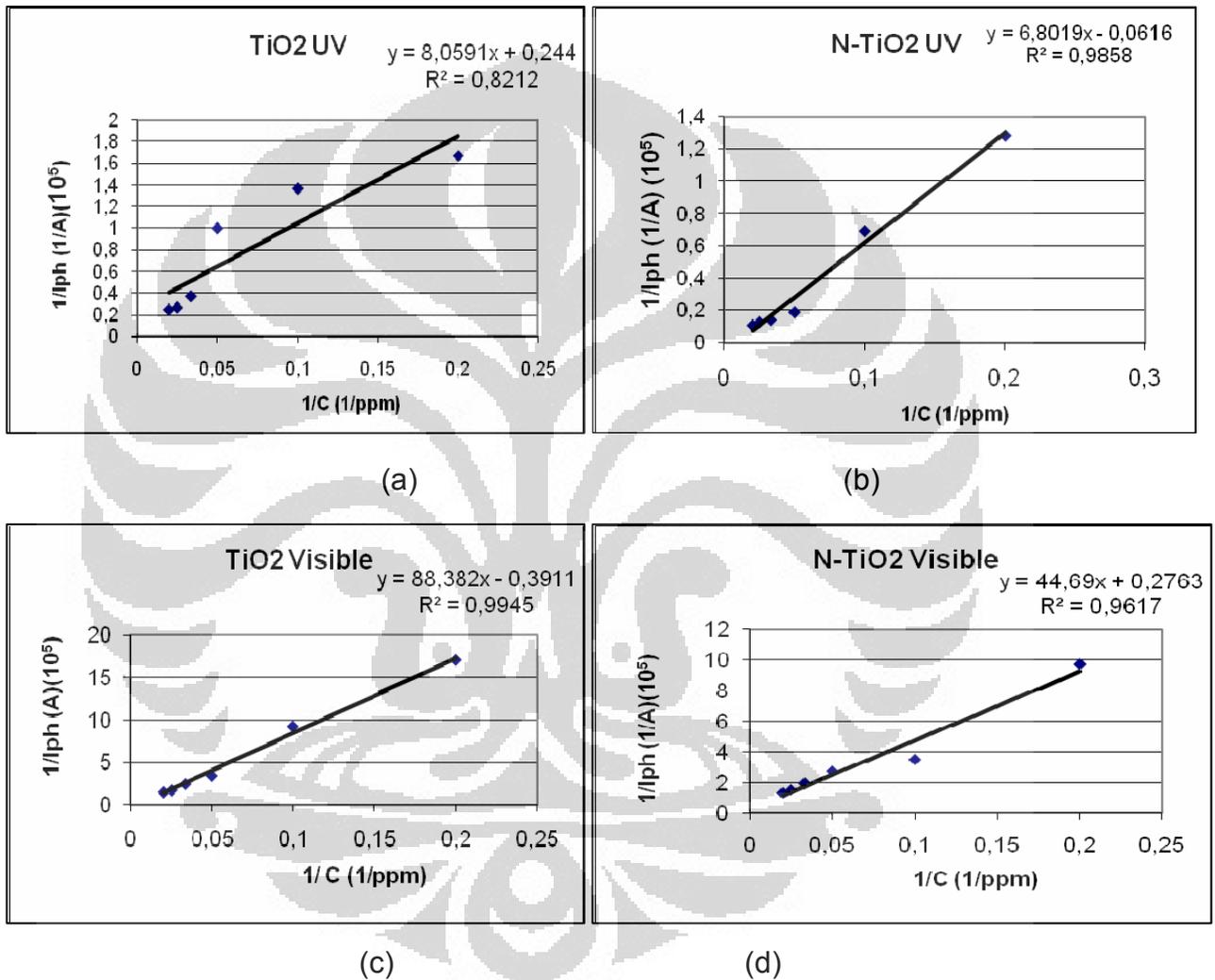
$$\frac{dt}{dC} = \frac{1}{kr} + \frac{1}{krKCo}$$

Dengan mengasumsikan laju degradasi fotokatalitik keseluruhan sebanding dengan laju penangkapan fotohole oleh senyawa organik, maka persamaan dapat dituliskan menjadi:

$$\frac{1}{I_{ph}} = \frac{1}{k_r} + \frac{1}{k_r K C_0}$$

Dengan memplot $1/C_0$ terhadap $1/I_{ph}$, didapat hubungan linier dengan

intersep k_r^{-1} dan slope ($k_r^{-1} K^{-1}$).



Gambar 4.16 Hubungan antara $1/I_{ph}$ dengan $1/C$

Tabel 4.8 Hasil Perhitungan Tetapan Laju Reaksi

Variabel	kr (ppm/detik)	K (ppm ⁻¹)
TiO ₂ UV	4,10E-05	0,0303
N-TiO ₂ UV	16,2E-05	0,0091
TiO ₂ Visible	2,55E-05	0,0043
N-TiO ₂ Visible	3,62E-05	0,0069

Dari Tabel 4.8 dapat diketahui bahwa tetapan laju reaksi untuk N-TiO₂ lebih besar dibandingkan pada TiO₂ pada sumber cahaya UV maupun visible, yang berarti dalam waktu yang sama, N-TiO₂ mampu mendegradasi asam benzoat lebih besar yang mengindikasikan lebih aktifnya katalis N-TiO₂ tersebut dibanding yang tidak didoping dengan nitrogen. Dari tabel tersebut juga dapat diketahui bahwa tetapan laju reaksi untuk *congo red* yang didegradasi menggunakan sumber cahaya UV lebih besar dan berbeda secara signifikan dibandingkan yang menggunakan sumber cahaya visible.

Dengan menggunakan prinsip fotoelektrokatalitik ini, diperoleh akurasi dan efisiensi yang lebih tinggi dari pengukuran nilai oksidasi senyawa organik dibanding pengukuran dengan prinsip fotokatalitik yang dapat dilihat dari nilai arus yang diukur hingga mencapai skala mikro. Selain itu pada penerapannya dibutuhkan waktu pengukuran hanya sekitar satu menit dan menggunakan katalis dalam jumlah yang sangat sedikit.

BAB V

KESIMPULAN DAN SARAN

5.1 Kesimpulan

Dari hasil penelitian ini dapat diambil beberapa kesimpulan sebagai berikut:

1. Telah berhasil disintesis TiO_2 dengan dopan nitrogen melalui metode sol-gel dengan menggunakan titanium isopropoksida sebagai prekursor pembentukan sol gel TiO_2 dan diethylamine sebagai sumber nitrogen
2. Telah berhasil dipreparasi suatu sistem elektroda berlapis TiO_2 dan N- TiO_2 menggunakan substrat berpenghantar berupa *Inner Wall Conductive Glass Tube-SnO-F (IWCGT-SnO-F)*
3. Baik pada uji aktivitas fotokatalitik terhadap degradasi senyawa *congo red*, maupun pada uji aktivitas fotoelektrokatalik terhadap degradasi senyawa asam benzoat menggunakan sistem elektroda lapis tipis diperoleh bahwa N- TiO_2 memiliki tetapan laju yang lebih besar daripada degradasi oleh TiO_2 baik menggunakan sumber cahaya UV maupun cahaya tampak walaupun perbedaannya belum signifikan.

5.2 Saran

Dalam mensintesis N-TiO₂ diperlukan suatu sumber nitrogen lain yang lebih efektif untuk disisipkan pada matrik kristal TiO₂ sehingga dapat diperoleh hasil degradasi senyawa organik yang lebih signifikan dibandingkan menggunakan sumber nitrogen diethylamine.

Perlu dikembangkan cara preparasi substrat berpenghantar SnO-F yang lebih homogen untuk pembuatan lapisan tipis TiO₂ agar meminimalkan kesalahan hasil pengukuran yang diperoleh yang diakibatkan ketidak-homogenan lapisan SnO-F.

Selain itu, untuk pengujian aktivitas menggunakan cahaya tampak, diperlukan sumber cahaya tampak yang memiliki filter panjang gelombang sehingga menghindari interferensi karena masih terdapatnya intensitas panjang gelombang UV.

DAFTAR PUSTAKA

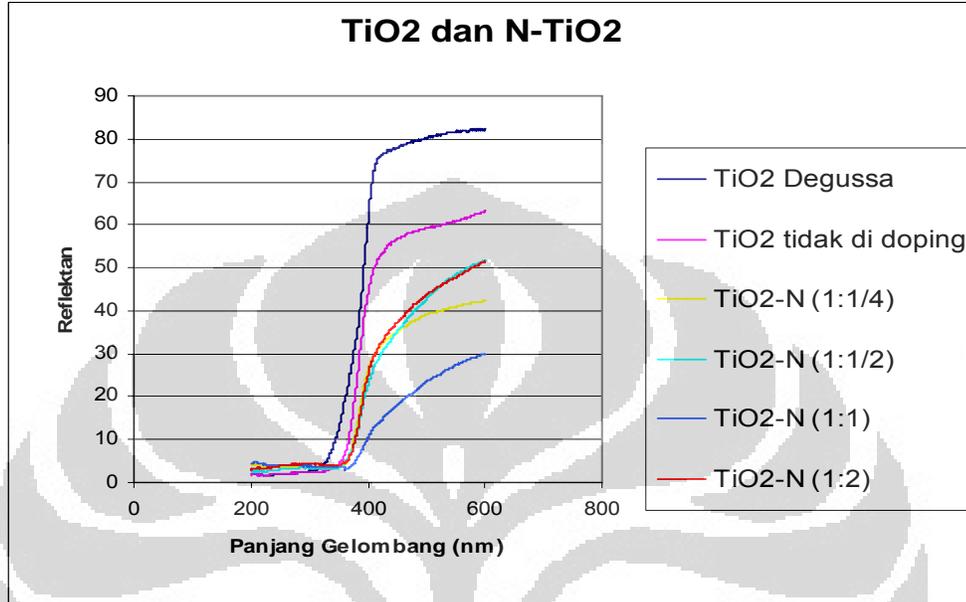
1. Linsebigler, A.L, Guangquan, L. & Yates, J.T. *Photocatalysis on TiO₂ Surface : Principles, Mechanism and Selected Result*, *Chem. Rev*, 95, **1995**, 735-758.
2. Hoffmann, M.R., Martin, S.T., Choi, W., & Bahnemann, D.W. *Environmental Application of Semiconductor Photocatalysis*, *Chem. Rev*, 95, **1995**, 69-96
3. Fujishima, A., Hashimoto, K., & Watanabe, T., *TiO₂ Photocatalysis Fundamentals and Applications*, BKC, Inc, Japan, **1999**
4. Gole, J. L and Stout, J. D., *Highly Efficient Formation of Visible Light Tunable TiO₂-xNx Photocatalysts and Their Transformation at the Nanoscale*, *J. Phys. Chem. B* **2004**, 108, 1230-1240
5. Sathish, M, Viswanathan, B, Viswanath, R. P, and Ghpinath, C.S, *Synthesis, Characterization, Electronic Structure and Photocatalytic Activity of Nitrogen-Doped TiO₂ Nanocatalyst*, *Chem. Mater.*, **2005**, 17(25), 6349-6353
6. Jagadale, T. C., Takale, S. P., Sonawane, R. S., *N-Doped TiO₂ Nanoparticle based Visible Light Photocatalyst by Modified Peroxide Sol-Gel Method*, *J. Phys. Chem. C*, **2008**, 112 (37), 14595-14602
7. Livraghi, S. L.; Paganini, M. C.; Giamello, E.; Selloni, A.; Valentin, C. D.; Pacchioni, G., *Origin of Photoactivity of Nitrogen-Doped Titanium Dioxide under Visible Light*, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 15666

8. Burda, Clemens et al, *Enhanced Nitrogen Doping in TiO₂ Nanoparticles*, Nano Letters, **2003**, 3(8), 1049-1051
9. Tian-Hua, XU.; Chen-Lu, S.; Yong, L.; Gao-rong, H., *Band Structure of TiO₂ doped with N, C and B*, J. Zhejiang Univ SCIENCE B **2006** 7(4):299-303
10. Chen, Xiaobo and Burda, Clemens, *The electronic Origin of The Visible-Light Absorption Properties of C-, N- and S-Doped TiO₂ materials*, J. Am. Chem. Soc., **2008**, 130 (15), 5018-5019
11. Asahi, R., Morikawa, T., Ohwaki, T., Aoki, K., Taga, Y. *Visible Light Photocatalysis in Nitrogen-Doped Titanium Dioxide*, Science **2001**, 293, 269-271
12. Batzill, M.; Morales, E. H.; Diebold, U. *Chem. Phys.* **2007**, 339, 36
13. Diwald, O., Thompson, T. L., Zubkov, T., Goralski, E. G., Walck, S. D., Yates, J. T., Jr. *J. Phys. Chem. B.* **2004**, 108, 6004-6008
14. Nakamura, R.; Tanaka, T.; Nakato, Y. *J. Phys. Chem. B* **2004**, 108, 10617
15. Morikawa, T.; Asahi, R.; Ohwaki, T.; Aoki, K.; Taga, Y. *Jpn. J. Appl. Phys.* **2001**, 40, L561
16. Jiang, D., *Studies of Photocatalytic Processes at Nanoporous TiO₂ Film Electrodes by Photoelectrochemical Techniques and Development of a Novel Methodology for Rapid Determination of Chemical Oxygen Demand*, Griffith University, **2004**
17. Terzian, R & Serpon., *Heterogeneous Photocatalyzed Oxidation of Cresote Components: Mineralization of Xylenols by Illuminated TiO₂ in*

- Oxygenated Aqueous Media*, *J Photochem. Photobiol. A: Chemistry.*, 89, **1998**, 163-175
18. L. Companion, Audrey. *Ikatan Kimia*. Penerbit ITB Bandung. **1991**
19. Hennek, Matthew. *Nitrogen-Doped Titanium Dioxide: An Overview of Function and Introduction to Applications*, **2007**
20. Gunlazuardi, Jarnuzi. *Bahan Kuliah Fotokatalisis*. Kimia FMIPA UI. **2003**
21. Nurjanna, Siti. *Degradasi Congo Red Secara Fotokatalitik Menggunakan Lapisan Tipis TiO₂ yang Diimobilisasi dengan Metoda Sol-Gel pada Dinding Bagian Dalam Kolom Tabung Gelas*, Tesis Magister Sains Ilmu Kimia, Program Pasca Sarjana FMIPA, UI, **2008**
22. Wang, J.; Zhu, W; Zhang, Y.; Liu, S, *An Efficient Two-Step Technique for Nitrogen-Doped Titanium Dioxide Synthesizing: Visible-Light-Induced Photodecomposition of Methylene Blue*, *J. Phys. Chem. C*, **2007**, 111 (2), pp 1010–1014
23. Febrian, Muhamad Basit. *Pengembangan Sensor Chemical Oxygen Demand (COD) Berbasis Fotoelektrokatalisis : Evaluasi Respon terhadap Beberapa Surfaktan*, Skripsi Sarjana Kimia FMIPA-UI **2008**
24. Nurdin, M. *Pengembangan Sistem sensor Chemical Oxygen Demand Berbasis Fotoelektrokatalisis Menggunakan Elektroda Berlapis Partikel Titanium Dioksida Berukuran Nano*. Desertasi Doktorat Departemen Kimia FMIPA, UI. **2008**

LAMPIRAN I

Perhitungan Nilai Celah Energi pada TiO₂ dan N-TiO₂



Berdasarkan spektrum yang diperoleh, celah energi ditentukan dengan menggunakan persamaan:

$$F(R) = K/S = (1-R)^2/2R$$

Dimana: $F(R)$ = Faktor Kubelka-Munk

K = Koefisien Absorpsi

S = Koefisien *Scattering*

R = Nilai Reflektan yang diukur

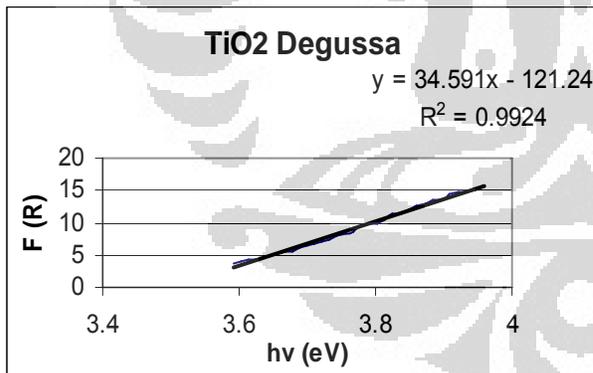
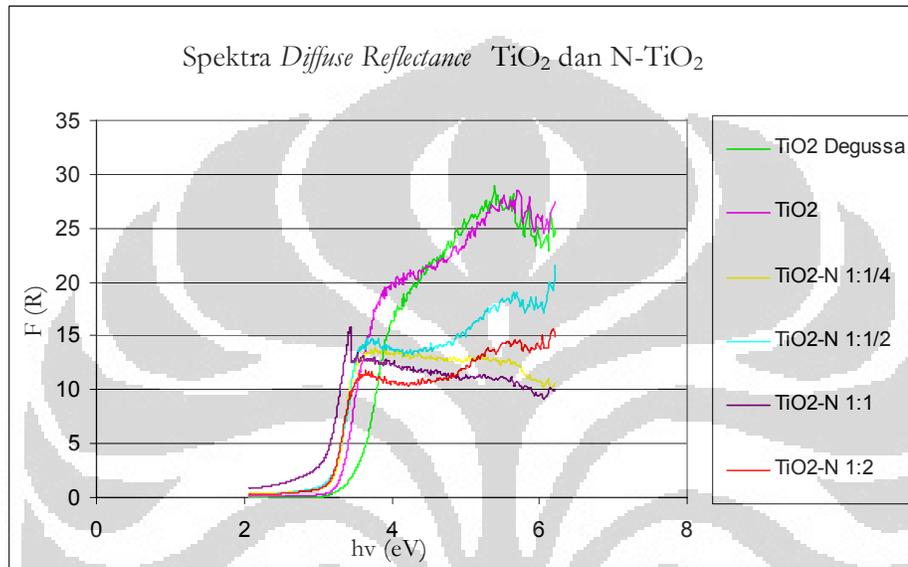
$$F(R) = A(h\nu - E_g)^m$$

Dimana: A = Konstanta Proporsional

E_g = Energi Gap (Energi celah)

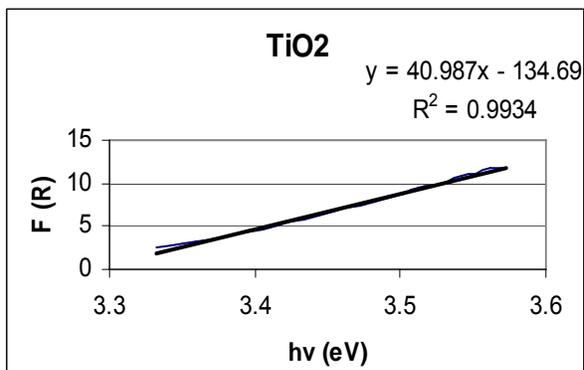
$m = 1$ untuk transisi langsung yang diperbolehkan

Dengan memplotkan $F(R)$ terhadap $h\nu$ dan ekstrapolasi daerah linearnya maka dapat ditentukan nilai $h\nu$ pada $F(R) = 0$, yang tidak lain adalah nilai energi celah dari spesi pengabsorpsi. Dengan pendekatan tersebut energi celah lapisan tipis TiO_2 maupun N-TiO_2 ditentukan.



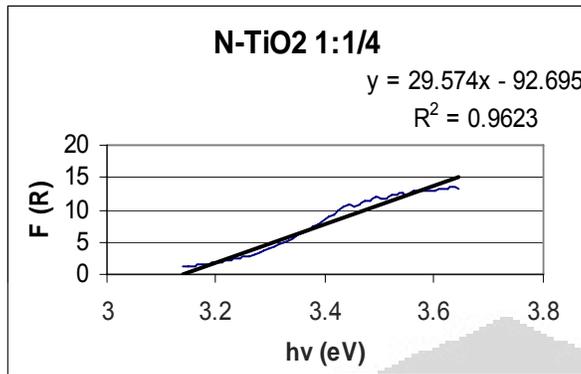
$$y = 34.591x - 121.24$$

$$x = 3.5049 \Rightarrow \text{band gap TiO}_2 \text{ Degussa}$$



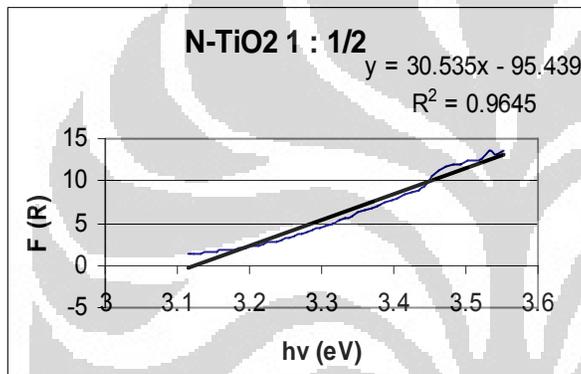
$$y = 40.987x - 134.69$$

$$x = 3.2861 \Rightarrow \text{band gap TiO}_2 \text{ sintesis}$$



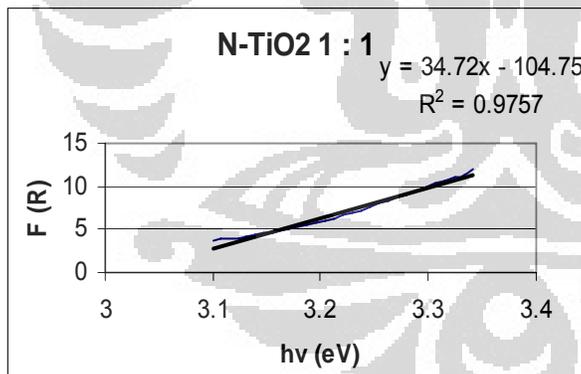
$$y = 29.574x - 92.695$$

$X = 3.1343 \Rightarrow$ band gap N-TiO₂
1:1/4



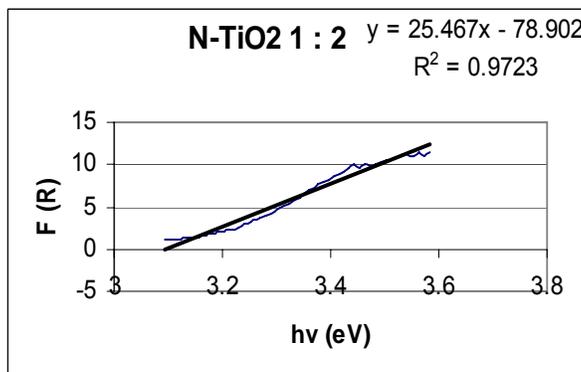
$$y = 30.535x - 95.439$$

$X = 3.1255 \Rightarrow$ band gap N-TiO₂ 1:1/2



$$y = 34.72x - 104.75$$

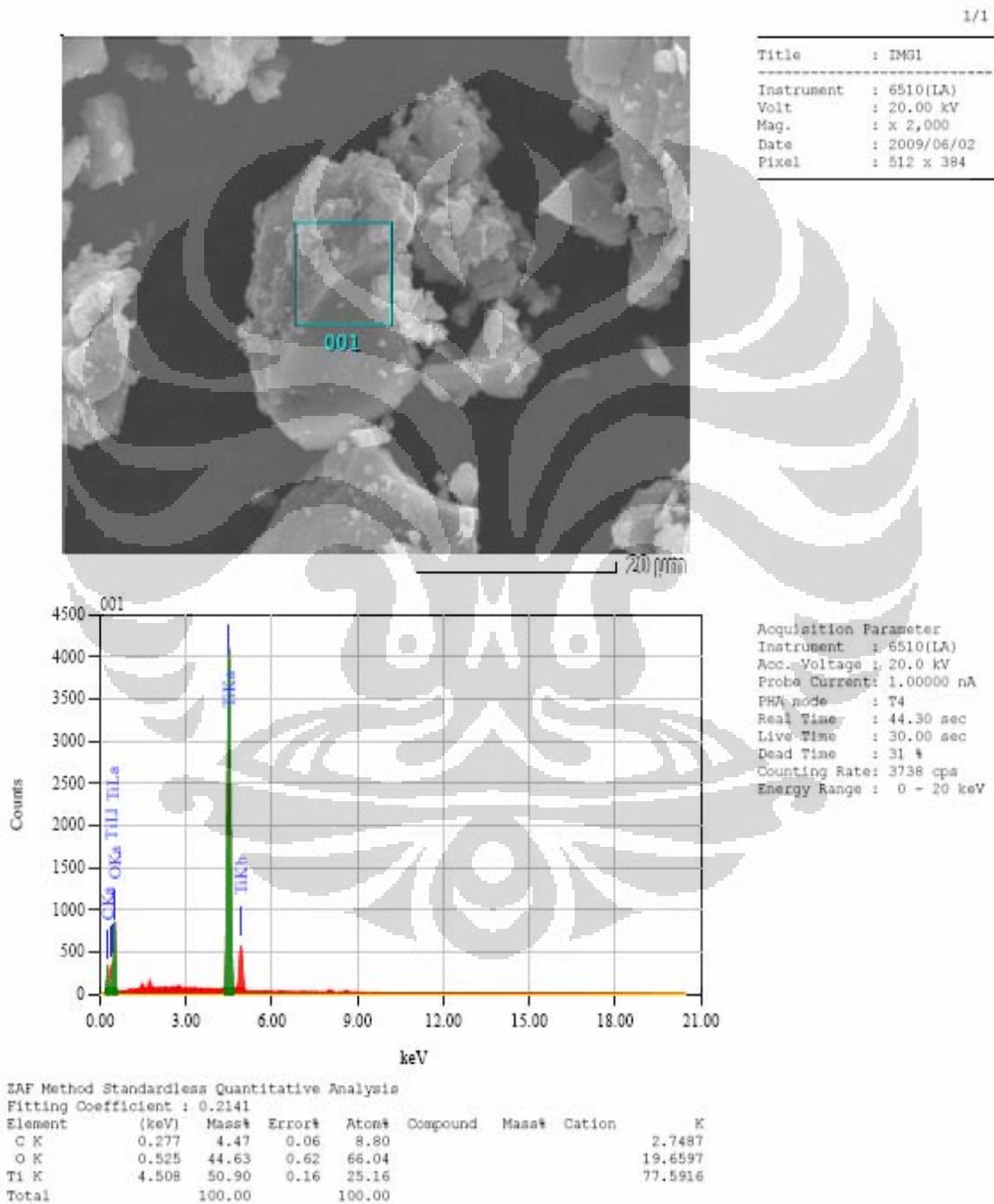
$X = 3.0169 \Rightarrow$ band gap N-TiO₂ 1:1



$$y = 25.467x - 78.902$$

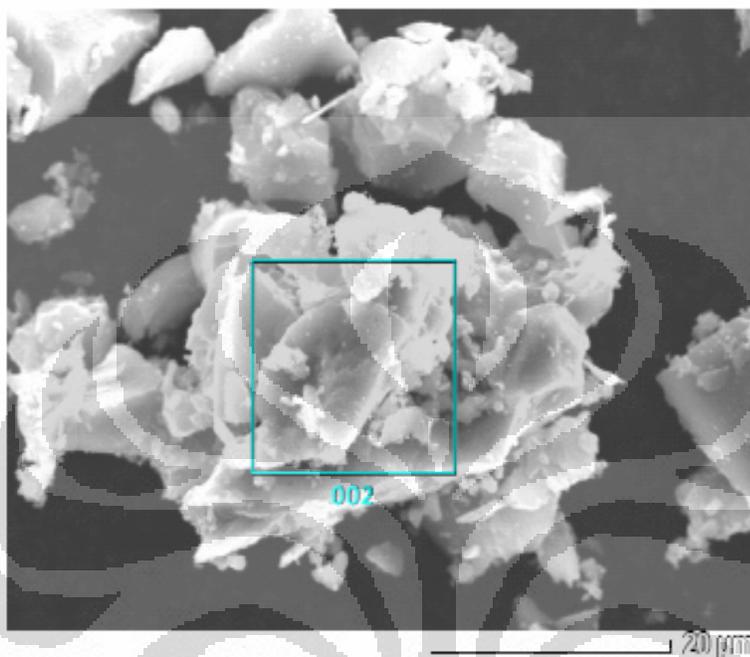
$X = 3.0982 \Rightarrow$ band gap N-TiO₂ 1:2

LAMPIRAN II

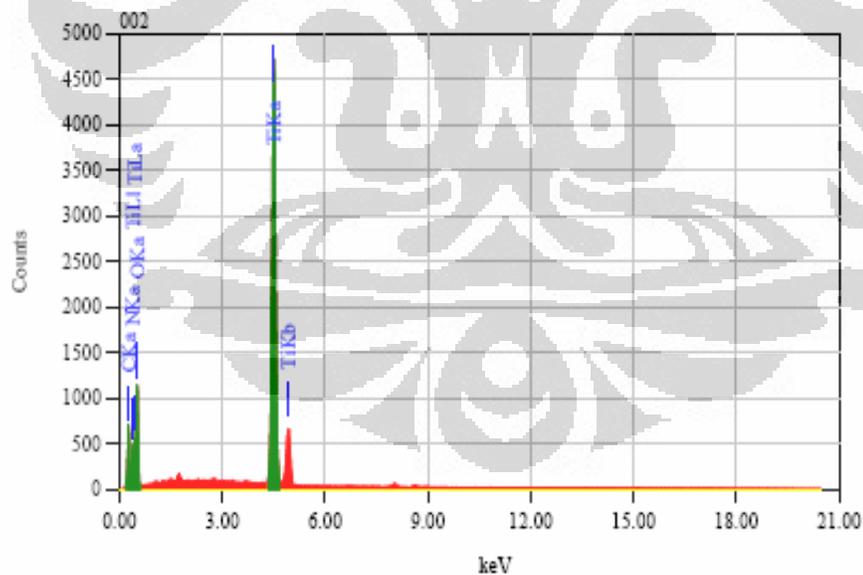
Hasil Pengukuran SEM-EDX Untuk TiO₂ dan N-TiO₂(a) TiO₂

(b) N-TiO₂

1/1



Title	: IMG1
Instrument	: 6510(LA)
Volt	: 20.00 kV
Mag.	: x 2,000
Date	: 2009/06/02
Pixel	: 512 x 384



Acquisition Parameter	
Instrument	: 6510(LA)
Acc. Voltage	: 20.0 KV
Probe Current	: 1.00000 nA
PHA mode	: T4
Real Time	: 48.28 sec
Live Time	: 30.00 sec
Dead Time	: 37 %
Counting Rate	: 4644 cps
Energy Range	: 0 - 20 keV

ZAF Method Standardless Quantitative Analysis

Fitting Coefficient : 0.2386

Element	(keV)	Mass%	Error%	Atom%	Compound	Mass%	Cation	K
C K	0.277	7.79	0.07	14.05				4.6165
N K*	0.392	4.74	0.24	7.34				15.2600
O K	0.525	43.22	0.68	58.57				17.6977
Ti K	4.508	44.26	0.18	20.03				62.4259
Total		100.00		100.00				

LAMPIRAN III

Perhitungan Ukuran Kristal TiO_2 dan N-TiO_2 dengan Rumus Scherrer

Persamaan Scherrer :

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta}$$

Dimana: D = Ukuran kristal, Å

K = Faktor bentuk kristal= 0.9

λ = Panjang gelombang sinar-X, 1,54056 Å

θ = Sudut puncak yang diamati, derajat

β = Pelebaran difraksi sinar-X, radian

Pelebaran difraksi sinar-X (β) dapat diperoleh menggunakan Persamaan

Warren:

(a) Ukuran kristal TiO_2

$$B = 0.864^\circ = (0.864 \times \pi) / 180 = 0.0151 \text{ radian}$$

$$2\theta = 25,1373$$

$$\theta = 12,5687$$

$$\text{Ukuran kristal } \text{TiO}_2 = \frac{0,9 \times 1,54056}{0.0151 \text{ Cos } 12,5687} = 94.0759 \text{ \AA} = \mathbf{9.4076 \text{ nm}}$$

(b) Ukuran kristal N-TiO_2

$$B = 0.96^\circ = (0.96 \times \pi) / 180 = 0.0169 \text{ radian}$$

$$2\theta = 25,1373$$

$$\theta = 12,5687$$

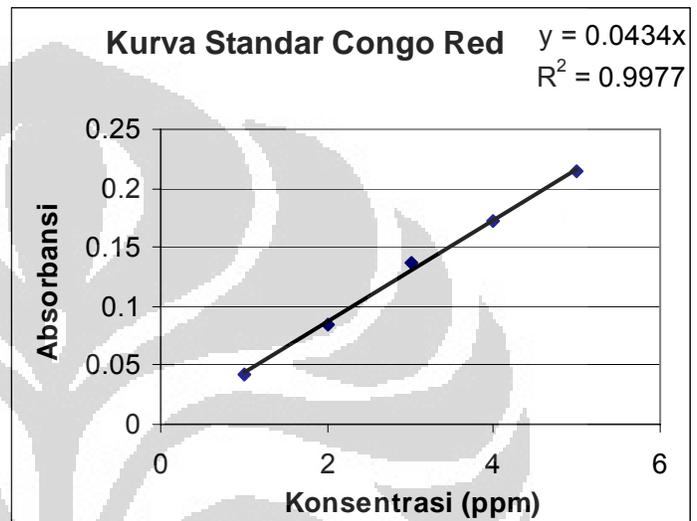
$$\text{Ukuran kristal } \text{TiO}_2 = \frac{0,9 \times 1,54056}{0.0169 \text{ Cos } 12,5687} = 84.0556 \text{ \AA} = \mathbf{8.4056 \text{ nm}}$$

LAMPIRAN IV

Perhitungan Kadar degradasi *Congo Red*(a) TiO_2 UV

Standar

Konsentrasi (ppm)	Absorbansi
1	0.042
2	0.085
3	0.136
4	0.173
5	0.215



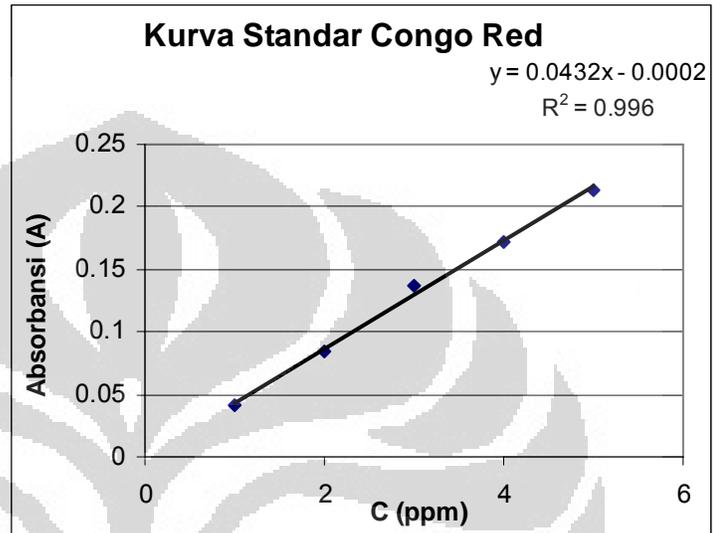
Degradasi Congo red 4ppm

Waktu (menit)	Absorbansi			% Congo Red sisa
	TiO_2	C TiO_2	C/Co TiO_2	
0	0.17	3.9171	1	100
5	0.159	3.6636	0.9353	93.53
10	0.129	2.9724	0.7588	75.88
20	0.098	2.2581	0.5765	57.65
30	0.089	2.0507	0.5235	52.35
40	0.080	1.8433	0.4706	47.06
50	0.071	1.6359	0.4176	41.76
60	0.063	1.4516	0.3706	37.06

(b) N-TiO₂ UV

Standar

Konsentrasi (ppm)	Absorbansi
1	0.041
2	0.084
3	0.137
4	0.172
5	0.213



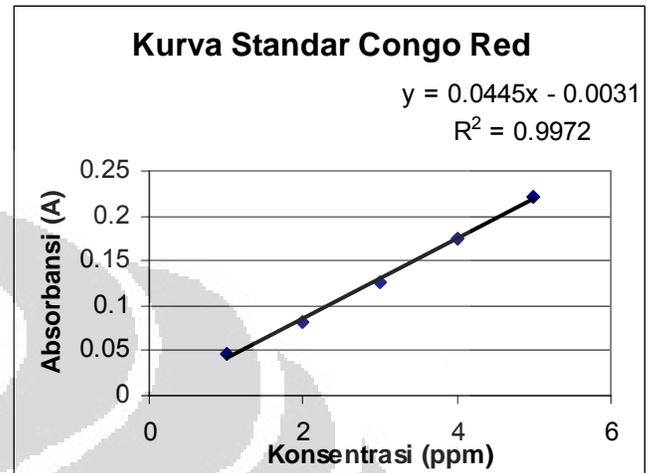
Degradasi Congo Red 4 ppm

Waktu (menit)	Absorbansi N-TiO ₂	C N-TiO ₂	C/Co N-TiO ₂	% Congo Red sisa
0	0.171	3.9630	1	100
5	0.157	3.6389	0.9182	91.82
10	0.120	2.7824	0.7021	70.21
20	0.088	2.0417	0.5152	51.52
30	0.073	1.6944	0.4276	42.76
40	0.062	1.4398	0.3633	36.33
50	0.053	1.2315	0.3107	31.07
60	0.042	0.9769	0.2465	24.65

(c) TiO₂ Visible

Standar

Konsentrasi(ppm)	Absorbansi(A) TiO ₂
1	0.046
2	0.082
3	0.127
4	0.175
5	0.222



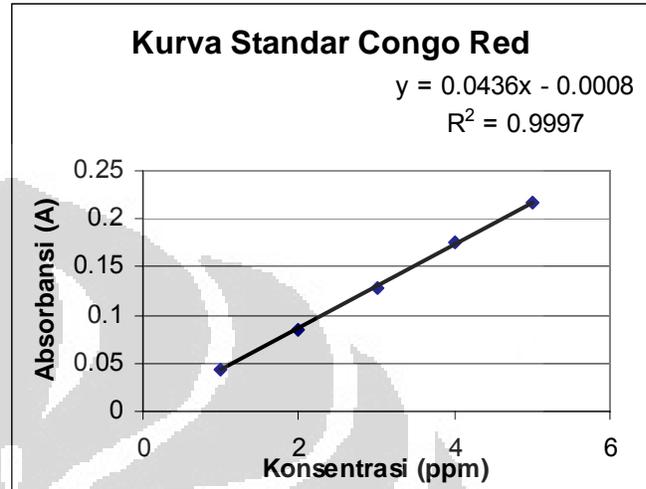
Degradasi Congo Red 4 ppm

Waktu (menit)	Absorbansi TiO ₂	C TiO ₂	C/Co TiO ₂	% Congo Red sisa
0	0.175	4.0022	1	100
5	0.173	3.9573	0.9887	98.87
10	0.165	3.7775	0.9438	94.38
20	0.143	3.2831	0.8203	82.03
30	0.129	2.9685	0.7417	74.17
40	0.124	2.8562	0.7136	71.36
50	0.119	2.7438	0.6855	68.55
60	0.116	2.6764	0.6687	66.87

(d) N-TiO₂ Visible

Standar

Konsentrasi(ppm)	Absorbansi(A)
1	0.044
2	0.085
3	0.129
4	0.175
5	0.217



Degradasi Congo Red 4 ppm

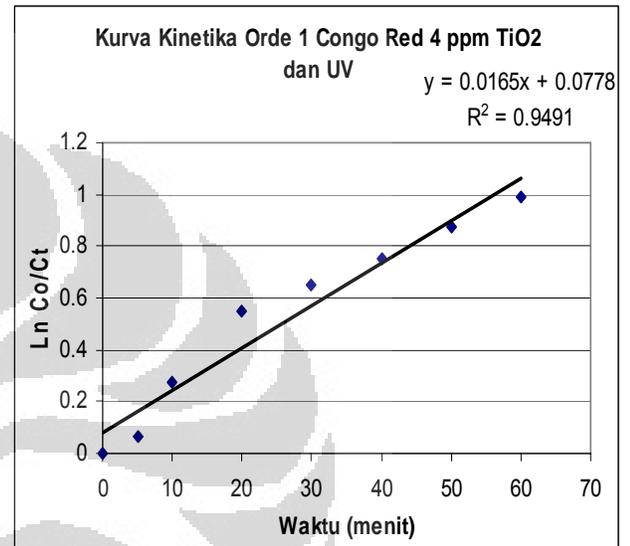
Waktu (menit)	Absorbansi N-TiO ₂	C N-TiO ₂	C/Co N-TiO ₂	% Congo Red sisa
0	0.173	3.9862	1	100
5	0.165	3.8028	0.9540	95.40
10	0.157	3.6193	0.9079	90.79
20	0.141	3.2523	0.8159	81.59
30	0.128	2.9541	0.7411	74.11
40	0.122	2.8165	0.7066	70.66
50	0.116	2.6789	0.6720	67.20
60	0.111	2.5642	0.6433	64.33

LAMPIRAN V

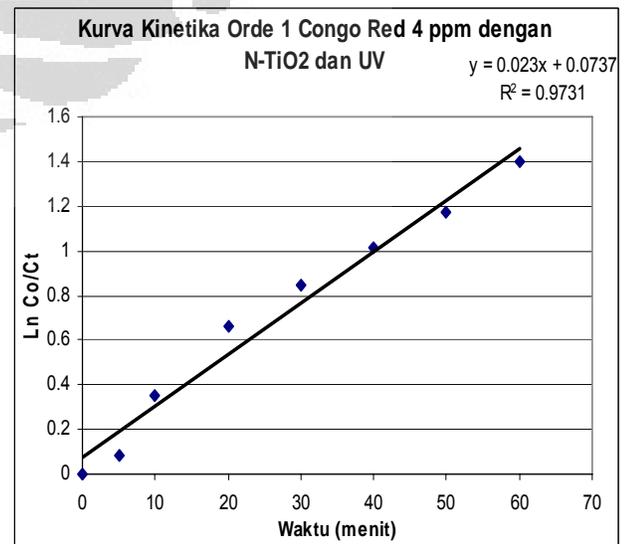
Hasil Analisa Kinetika Langmuir-Hinshelwood

(a) TiO₂ UV

Waktu (menit)	C TiO ₂	Co/Ct TiO ₂	Ln Co/Ct TiO ₂
0	3.9170	1	0
5	3.6636	1.0692	0.0668
10	2.9723	1.3178	0.2759
20	2.2581	1.7347	0.5508
30	2.0507	1.9101	0.6472
40	1.8433	2.1250	0.7538
50	1.6359	2.3944	0.8731
60	1.4516	2.6984	0.9927

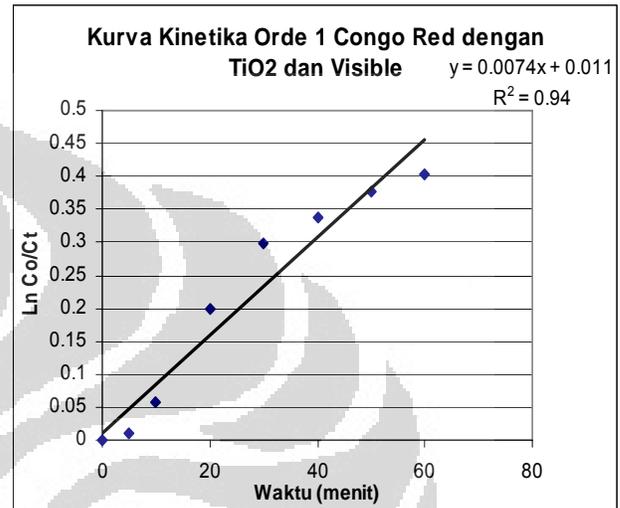
(b) N-TiO₂ UV

Waktu (menit)	C N-TiO ₂	Co/Ct N-TiO ₂	Ln Co/Ct N-TiO ₂
0	3.9629	1	0
5	3.6389	1.0891	0.0853
10	2.7824	1.4243	0.3537
20	2.0417	1.9410	0.6632
30	1.6944	2.3388	0.8496
40	1.4398	2.7524	1.0125
50	1.2314	3.2180	1.1688
60	0.9768	4.0569	1.4004

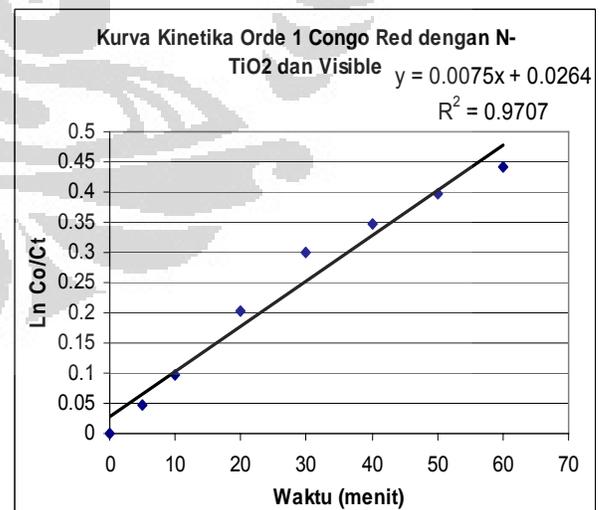


(c) TiO₂ Visible

Waktu (menit)	C TiO ₂	Co/Ct TiO ₂	Ln Co/Ct TiO ₂
0	4.0022	1	0
5	3.9573	1.0114	0.0113
10	3.7775	1.0595	0.0578
20	3.2831	1.2190	0.1981
30	2.9685	1.3482	0.2988
40	2.8562	1.4013	0.3374
50	2.7438	1.4586	0.3775
60	2.6764	1.4954	0.4024

(d) N-TiO₂ Visible

Waktu (menit)	C N-TiO ₂	Co/Ct N-TiO ₂	Ln Co/Ct N-TiO ₂
0	3.9862	1	0
5	3.8027	1.0483	0.0471
10	3.6193	1.1014	0.0966
20	3.2523	1.2257	0.2035
30	2.9541	1.3494	0.2996
40	2.8165	1.4153	0.3473
50	2.6789	1.4880	0.3974
60	2.5642	1.5546	0.4412



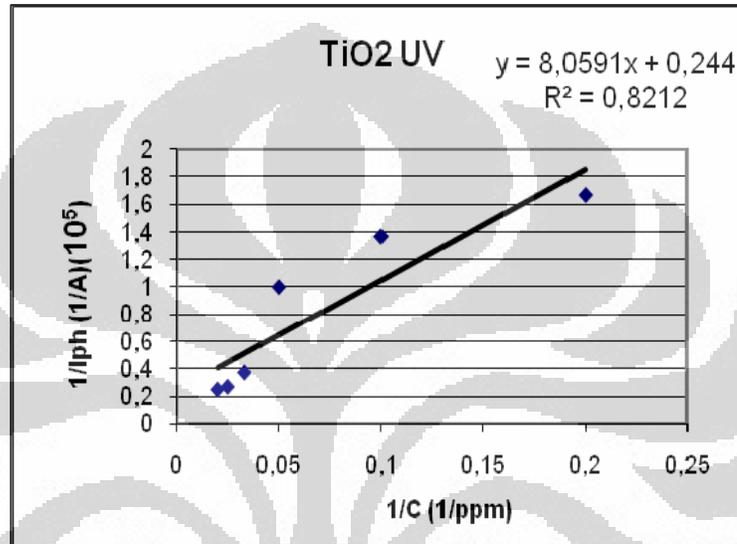
LAMPIRAN VI

Cara Perhitungan Muatan Pada Degradasi fotoelektrokatalitik Asam Benzoat

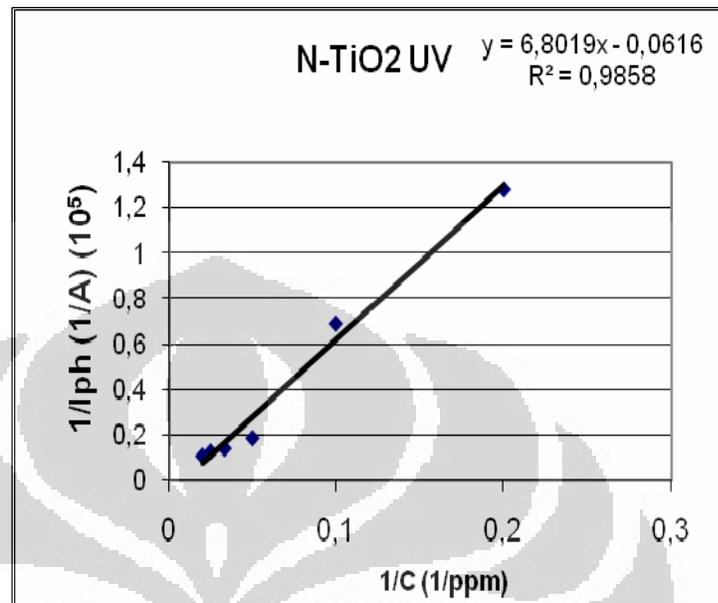
Waktu (s)	Iph NaNO ₃	Iph 5 ppm	Q NaNO ₃	Q 5ppm	Q net= Q 5ppm-Q NaNO ₃
2	1.37E-06	1.52E-06	2.403E-06	2.666E-06	
4	1.04E-06	1.15E-06	2.003E-06	2.147E-06	
6	9.66E-07	1.00E-06	1.862E-06	1.931E-06	
8	8.97E-07	9.31E-07	1.741E-06	1.803E-06	
10	8.44E-07	8.72E-07	1.712E-06	1.734E-06	
12	8.69E-07	8.62E-07	1.662E-06	1.684E-06	
14	7.94E-07	8.22E-07	1.578E-06	1.616E-06	
16	7.84E-07	7.94E-07	1.597E-06	1.597E-06	
18	8.13E-07	8.03E-07	1.612E-06	1.587E-06	
20	8.00E-07	7.84E-07	1.544E-06	1.541E-06	
22	7.44E-07	7.56E-07	1.512E-06	1.531E-06	
24	7.69E-07	7.75E-07	1.562E-06	1.544E-06	
26	7.94E-07	7.69E-07	1.544E-06	1.531E-06	
28	7.50E-07	7.62E-07	1.487E-06	1.522E-06	
30	7.37E-07	7.59E-07	1.516E-06	1.528E-06	
32	7.78E-07	7.69E-07	1.507E-05	1.593E-05	
34	1.43E-05	1.52E-05	2.788E-05	2.905E-05	1.16E-06
36	1.36E-05	1.39E-05	2.674E-05	2.729E-05	5.50E-07
38	1.32E-05	1.34E-05	2.618E-05	2.661E-05	4.28E-07
40	1.30E-05	1.32E-05	2.599E-05	2.627E-05	2.75E-07
....
96	1.18E-05	1.20E-05	2.341E-05	2.399E-05	5.78E-07
98	1.16E-05	1.20E-05	2.322E-05	2.386E-05	6.44E-07
100	1.16E-05	1.19E-05			
Total Muatan Bersih					1.44E-05

LAMPIRAN VII

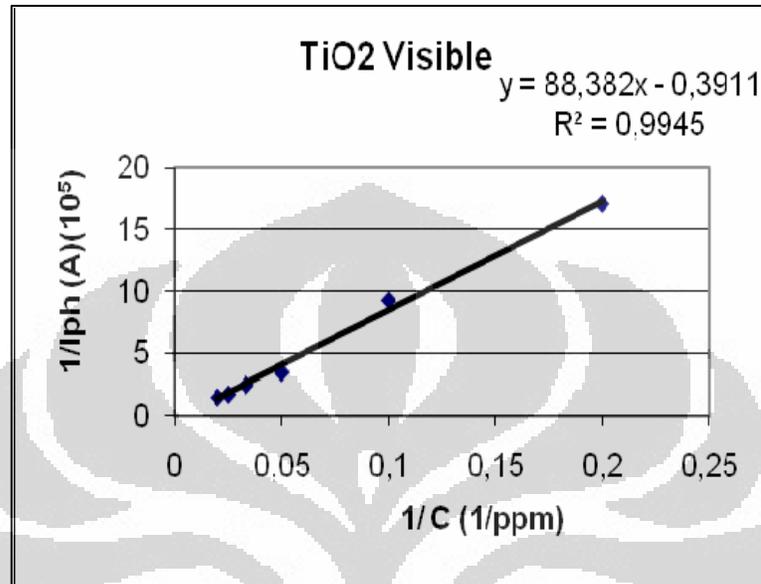
Perhitungan Kinetika laju Reaksi Degradasi Asam Benzoat

(a) TiO₂ UV

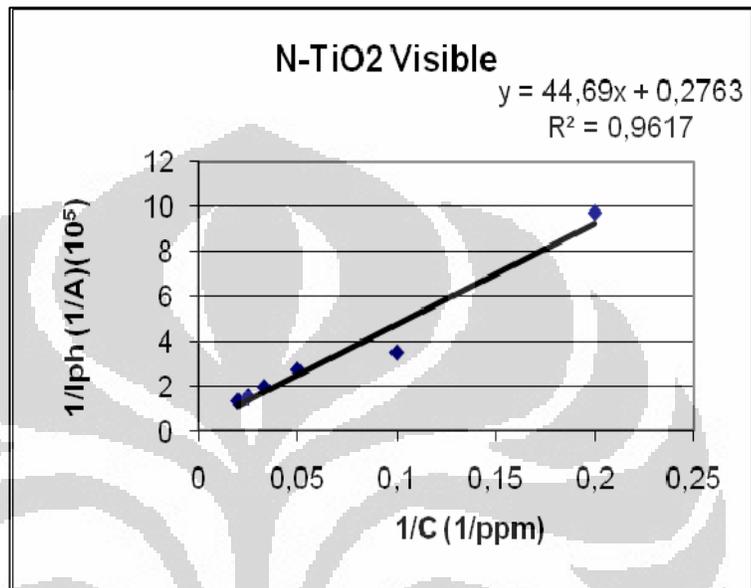
C (ppm)	1/C (1/ppm)	lph (A)	1/lph (1/Ampere)
5	0.200	5.98E-06	1.67E+05
10	0.100	7.31E-06	1.37E+05
20	0.050	1E-05	1.00E+05
30	0.033	2.72E-05	3.68E+04
40	0.025	3.78E-05	2.65E+04
50	0.020	4.1E-05	2.44E+04

(b) N-TiO₂ UV

C (ppm)	1/C (1/ppm)	lph (A)	1/lph (1/Ampere)
5	0.200	7.80E-06	1.28E+05
10	0.100	1.44E-05	6.93E+04
20	0.050	5.31E-05	1.88E+04
30	0.033	7E-05	1.43E+04
40	0.025	7.79E-05	1.28E+04
50	0.020	9.1E-05	1.10E+04

(c) TiO₂ Visible

C (ppm)	1/C (1/ppm)	Iph (A)	1/Iph (1/Ampere)
5	0.200	5.87E-07	1.70E+06
10	0.100	1.08E-06	9.24E+05
20	0.050	2.88E-06	3.47E+05
30	0.033	2.72E-05	3.68E+04
40	0.025	4.02E-06	2.49E+05
50	0.020	5.7E-06	1.75E+05

(d) N-TiO₂ Visible

C (ppm)	1/C (1/ppm)	lph (A)	1/lph (1/Ampere)
5	0.200	1.03E-06	9.71E+05
10	0.100	2.85E-06	3.51E+05
20	0.050	3.67E-06	2.73E+05
30	0.033	5.09E-06	1.97E+05
40	0.025	6.47E-06	1.54E+05
50	0.020	7.44E-06	1.34E+05

LAMPIRAN VIII

Dokumentasi



A. Reaktor UV



B. Reaktor Visible



C. Sol TiO₂



D. Sol N-TiO₂



E. Kristal TiO₂



F. Kristal N-TiO₂