



UNIVERSITAS INDONESIA

**PREPARASI NANOPARTIKEL TITANIA MENGGUNAKAN
ASETON BERAMONIA SEBAGAI MEDIA REAKSI SERTA
HASIL KARAKTERISASINYA**

TESIS

DESTYA ENGRIT KUSUMO

0906577236

FAKULTAS MATEMATIKA DAN ILMU PENGETAHUAN ALAM

PROGRAM STUDI MAGISTER ILMU KIMIA

DEPOK

JULI 2011



UNIVERSITAS INDONESIA

**PREPARASI NANOPARTIKEL TITANIA MENGGUNAKAN
ASETON BERAMONIA SEBAGAI MEDIA REAKSI SERTA
HASIL KARAKTERISASINYA**

TESIS

Diajukan sebagai salah satu syarat untuk memperoleh gelar master sains

DESTYA ENGGRIT KUSUMO

0906577236

FAKULTAS MATEMATIKA DAN ILMU PENGETAHUAN ALAM

PROGRAM STUDI MAGISTER ILMU KIMIA

DEPOK

JULI 2011

HALAMAN PERNYATAAN ORISINALITAS

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

Nama : Destya Enggrit Kusumo, S.Si

NPM : 0906577236

Tanda Tangan :



Tanggal : Juli 2011

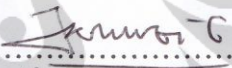

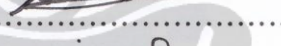
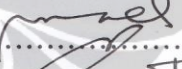


HALAMAN PENGESAHAN

Tesis ini diajukan oleh:

Nama : Destya Enggrit Kusumo, S.Si
NPM : 0906577236
Program Studi : Kimia Non Hayati
Judul Tesis : Preparasi Nanopartikel Titania Menggunakan Aseton
Beramonia Sebagai Media Reaksi Serta Hasil
Karakterisasinya

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

DEWAN PENGUJI

Pembimbing 1 : Dr. Jarnuzi Gunlazuardi (..........)
Pembimbing 2 : Dr. Yuni K. Krisnandi (..........)
Penguji : Dr. Ridla Bakri, M.Phil (..........)
Penguji : Dr. Ivandini Tribidasari A (..........)
Penguji : Prof. Dr. Endang Asijati (..........)
Penguji : Dr. Asep Saefumillah (..........)

Ditetapkan di : Depok

Tanggal : Juli 2011

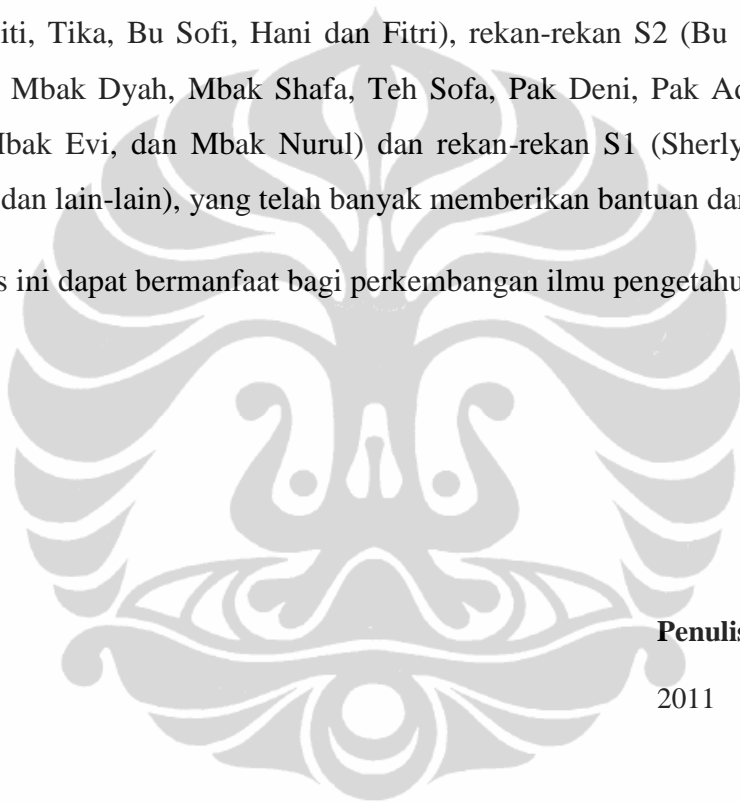
KATA PENGANTAR

Alhamdulillah, atas ridho dari Allah SWT penulis dapat menyelesaikan penelitian dan penulisan tesis ini sesuai dengan waktu yang telah ditetapkan. Salawat dan salam pun dihaturkan kepada Rasulullah Muhammad SAW yang merupakan suri tauladan bagi umatnya. Ucapan terimakasih tak luput dihaturkan kepada orang-orang yang sangat berarti bagi penulis, kepada:

1. Dr. Jarnuzi Gunlazuardi selaku pembimbing pertama yang telah memberikan motivasi, pengembangan pola pikir kreatif dan ilmiah serta wawasan mengenai fotokatalis dan ilmu kimia lainnya, juga Dr. Yuni Krisnandi selaku pembimbing kedua telah memberikan pengetahuan sintesis material selama masa bimbingan
2. Dr. Ridla Bakri selaku ketua Departemen Kimia FMIPA UI yang telah memberikan saran sangat bermanfaat dalam penelitian ini dan Dr. Endang Saefudin selaku ketua Program Studi Magister Ilmu Kimia FMIPA UI yang telah memberikan kesempatan dalam terlaksananya penelitian
3. Prof. Dr. Endang Asijati yang telah memberikan motivasi untuk mengembangkan potensi dalam beranalisa serta penulisan karya tulis ilmiah.
4. Dosen-dosen Departemen Kimia FMIPA UI: Dr. Ivandini Tribidasari A., Dr. Helmiyati M. Si., Dr. Yoki Yulizar, Dra. Tresye Utari, Ir. Widyastuti Samadi M. Si., Dr. Riwandi Sihombing, Dr. Agustino Zulys, Dr. Herry Cahyana, Prof. Dr. Wahyudi Priyo S., Prof. Dr. Usman Sumo F.T., Dr. Asep Saefumillah, Drs. Sunardi M. Si., Drs. Riswiyanto M. Si., Drs. Sultan Badjri M. Si., dan lainnya yang telah memberikan begitu banyak ilmu yang bermanfaat
5. Dr. Rahmat Wibowo, M.Sc. yang telah memberikan waktu luang untuk memberikan *tips* dalam menguasai analisa serta saran yang mendukung dalam penelitian ini.
6. Ir. Hedi Surrahman, M. Si. yang membantu dalam penyediaan alat, bahan serta memberikan pengetahuan mengenai fotokatalis.

7. Kedua orang tua, keluarga, dan calon suamiku (hanya Allah SWT yang mengetahui) yang telah memberikan doa, dukungan dan kasih sayang kepada penulis.
8. Mbak Cucu, Mbak Ina, Mbak Rohayati, Mbak Indri, Mbak Emma Hermawati, Mbak Tri, Mbak Eva, pegawai lab Afiliasi Kimia UI dan seluruh staf Departemen Kimia UI yang telah banyak membantu terlaksananya penelitian
9. Rekan-rekan dalam tim fotokatalis (Pak Antony, Pak Cholid, Pak Hendra, Pak Irwan, Siti, Tika, Bu Sofi, Hani dan Fitri), rekan-rekan S2 (Bu Awalina, Bu Muryeti, Mbak Dyah, Mbak Shafa, Teh Sofa, Pak Deni, Pak Adisam, Mbak Tanti, Mbak Evi, dan Mbak Nurul) dan rekan-rekan S1 (Sherly, Ina, Zetry, Nadiroh dan lain-lain), yang telah banyak memberikan bantuan dan dukungan

Semoga tesis ini dapat bermanfaat bagi perkembangan ilmu pengetahuan.



Penulis

2011

HALAMAN PERNYATAAN PERSETUJUAN PUBLIKASI TUGAS AKHIR UNTUK KEPENTINGAN AKADEMIS

Sebagai sivitas akademik Universitas Indonesia, saya yang bertanda tangan di

Bawah ini:

Nama : Destya Enggrit Kusumo
NPM : 0906577236
Program Studi : Kimia Non Hayati
Departemen : Kimia
Fakultas : Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam
Jenis karya : Tesis

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

Preparasi Nanopartikel Titania Menggunakan Aseton Berarmonia Sebagai Media Reaksi Serta Hasil Karakterisasinya

Beserta perangkat yang ada (jika diperlukan). Dengan Hak Bebas Royalti Noneksklusif ini Universitas Indonesia berhak menyimpan, mengalihmeria/format-kan, dan mempublikasikan tugas akhir saya selama tetap mencantumkan nama saya sebagai penulis/pencipta dan sebagai pemilik Hak Cipta.

Demikian pernyataan ini saya buat dengan sebenarnya.

Dibuat di: Depok

Pada tanggal: Juli 2011

Yang menyatakan



(Destya Enggrit Kusumo)

ABSTRAK

Nama : Destya Enggrit Kusumo
Program studi : Kimia
Judul : Preparasi Nanopartikel Titania Menggunakan Aseton Beramonia
Sebagai Media Reaksi Serta Hasil Karakterisasinya

Telah dilakukan sintesis nanopartikel titania melalui teknik *core-shell* dalam media pelarut organik. Struktur *core-shell* terbentuk dari hasil nukleasi-agregasi dari titania amorf dan amonium klorida akibat dari interaksi titanium klorida dan aseton yang beramonia. Baik ekstraksi pelarut maupun kalsinasi dapat menghilangkan bagian *core* amonium klorida dari sistem *core-shell* sehingga menjadi nanopartikel kristalin berpori. Analisis termal dengan menggunakan TGA-DTA dari rute sintesis dapat mengindikasikan proses transformasi TiCl_4 atau TTIP menjadi titania yang amorf dan kemudian menjadi nano kristalin, yang terjadi pada suhu 500°C . Semakin besar penggunaan rasio mol TiCl_4 menyebabkan kecenderungan ukuran kristal yang semakin besar. Hasil optimasi diperoleh dari titania dengan prekursor TiCl_4 yang memiliki rasio mol $\text{TiCl}_4:\text{NH}_3$ 1:400. Keberadaan titania berstruktur *mesoporous* dikonfirmasi oleh data BET dengan diameter pori 7,199 nm, kurva adsorpsi-desorpsi gas nitrogen yang memiliki *loop* histerisis dan intensitas yang kuat pada pola XRD bertheta rendah pada $0,5-1^\circ$, sedangkan titania berstruktur *hollowsphere* belum dapat dibuktikan oleh data hasil karakterisasi.

Kata kunci : *core-shell*, nanopartikel, titania

Xiii+ 119 halaman : 41 gambar; 10 tabel

Daftar Pustaka : 34 (1985-2010)

ABSTRACT

Name : Destya Enggrit Kusumo

Program Study: Chemistry

Judul : Preparation and Characterization of Titania Nanoparticle with Acetone Containing Ammonia As Reaction Media and the Characteristics.

Titania nanoparticles were synthesized via core-shell technique in aqueous system. Core-shell structure is formed from nucleation-aggregation of amorphous titania and ammonium chloride due to interaction of solute and solvent. Both of solvent extraction and calcinations can release ammonium chloride core from core-shell structure, give porous nanoparticle. Thermal Gravimetry Analysis and Differential Thermal Analysis explained route of synthesis, which indicate transformation process TiCl_4 or TTIP to amorphous titania and then to be nano crystal at 500°C . Increase mole ratio of TiCl_4 cause increase crystallite size. Optimum result can be obtained from TiCl_4 precursor at 1:400 mole ratio. Occurrence of mesoporous titania can be indicated from BET data which average pore radius of 7.199 nm, loop histerisis of adsorpsi-desorpsi curve and high intensity of low angle XRD pattern at 0.5-1 degree. Meanwhile, hollowsphere titania has not been confirmed yet.

Key word : core-shell, nanoparticle, titania

Xiii+119 pages: 41 pictures; 10 tables

Bibliography : 34 (1985-2010)

DAFTAR ISI

HALAMAN JUDUL.....	i
HALAMAN PERNYATAAN ORISINALITAS.....	ii
HALAMAN PENGESAHAN.....	iii
KATA PENGANTAR.....	iv
LEMBAR PERSETUJUAN PUBLIKASI KARYA ILMIAH.....	vi
ABSTRAK.....	vii
DAFTAR ISI.....	ix
DAFTAR TABEL.....	xii
DAFTAR GAMBAR.....	xiii
DAFTAR LAMPIRAN.....	xv
BAB I PENDAHULUAN.....	1
1.1 Latar Belakang.....	1
1.2 <i>State of The Art</i>	2
1.3 Perumusan Masalah.....	3
1.4 Tujuan Penelitian.....	4
1.5 Hipotesis.....	4
1.6 Ruang Lingkup Penelitian.....	5
BAB II TINJAUAN PUSTAKA.....	6
2.1 Nanopartikel.....	6
2.1.1 Definisi Nanopartikel.....	6
2.1.2 Nanopartikel Titania.....	6
2.1.2.1 Sifat dan Struktur Kristal Titania.....	7
2.1.2.2 Titania sebagai Fotokatalis.....	10
2.1.3 Bentuk Nanopartikel.....	11
2.1.4 Macam-macam Metoda Preparasi Material Titania <i>Nanoporous</i>	13
2.2 Mekanisme Fotokatalitik Semikonduktor Titania.....	16
2.3 Aktivitas Degradasi fotokatalitik <i>Methylene Blue</i>	19
2.5 Karakterisasi Titania.....	23

2.5.1	Suhu Transformasi Kristal.....	23
2.5.2	Energi Celah Pita.....	23
2.5.3	Jenis dan Ukuran Kristal.....	24
2.5.4	Morfologi, Komposisi Unsur dan Ukuran Partikel.....	24
2.5.5	Spektra <i>Fourier Transform-Infra Red (FT-IR)</i>	25
2.5.6	Luas Permukaan dan Ukuran Pori.....	26
BAB III METODOLOGI PENELITIAN.....		29
3.1	Peralatan dan Bahan.....	29
3.1.1	Peralatan.....	29
3.1.2	Bahan.....	30
3.2	Prosedur Perlakuan.....	30
3.2.1	Preparasi Larutan NH_3 /aseton.....	30
3.2.2	Preparasi Titania <i>Nanoporous</i>	31
3.2.3	Prosedur Preparasi Titania <i>Nanoporous</i>	32
3.2.4	Variasi Ekstraksi Pelarut pada Preparasi Titania <i>Nanoporous</i>	32
3.2.4.1	Preparasi Titania <i>Nanoporous</i> tanpa Ekstraksi Pelarut.....	33
3.2.4.2	Preparasi Titania <i>Nanoporous</i> dengan Ekstraksi Pelarut.....	33
3.2.5	Variasi Kalsinasi pada Preparasi Titania <i>Nanoporous</i>	33
3.2.5.1	Preparasi Titania <i>Nanoporous</i> tanpa Kalsinasi.....	33
3.2.5.2	Preparasi Titania <i>Nanoporous</i> dengan Kalsinasi.....	34
3.2.6	Variasi Jenis Prekursor pada Preparasi Titania <i>Nanoporous</i>	34
3.2.6.1	Penggunaan Prekursor TiCl_4 pada Preparasi Titania <i>Nanoporous</i>	34
3.2.6.2	Penggunaan Prekursor TTIP pada Preparasi Titania <i>Nanoporous</i>	34
3.2.7	Variasi Rasio Mol Prekursor TiCl_4 terhadap NH_3 pada Pembuatan Titania <i>Nanoporous</i>	35
3.2.8	Karakterisasi Titania Hasil Sintesis.....	35
3.2.8.1	Karakterisasi TGA.....	35
3.2.8.2	Spektrometri DRS UV-Vis.....	36
3.2.8.3	Karakterisasi Difraksi Sinar-X.....	36
3.2.8.4	Karakterisasi SEM-EDX.....	36
3.2.8.5	Karakterisasi BET.....	37
3.2.8.6	Spektrometri DRS FT-IR.....	37
3.2.9	Immobilisasi Titania Hasil Sintesis.....	37

3.2.10	Evaluasi Aktivitas Titania Hasil Sintesis dalam Degradasi <i>Methylene Blue</i>	38
BAB IV HASIL DAN PEMBAHASAN.....		39
4.1	Proses Terbentuknya Titania <i>Nanoporous</i>	43
4.2	Mekanisme Terbentuknya Titania <i>Nanoporous</i>	44
4.2.1	Reaksi Pembentukan Titania <i>Nanoporous</i> dengan Menggunakan Prekursor $TiCl_4$	44
4.2.2	Reaksi Pembentukan Titania <i>Nanoporous</i> dengan Menggunakan Prekursor TTIP.....	47
4.3	Pengaruh pH dalam Pembentukan Titania <i>Nanoporous</i>	48
4.4	Pengaruh Ekstraksi Pelarut pada Preparasi Titania <i>Nanoporous</i>	49
4.5	Pengaruh Kalsinasi pada Preparasi Titania <i>Nanoporous</i>	61
4.6.	Pengaruh Jenis Prekursor pada Preparasi Titania <i>Nanoporous</i>	62
4.7	Pengaruh Rasio Mol $TiCl_4$ terhadap NH_3 pada Preparasi Titania <i>Nanoporous</i>	71
4.9	Immobilisasi Titania Hasil Sintesis.....	76
4.10	Evaluasi Aktivitas Fotokatalitik.....	76
BAB V KESIMPULAN DAN SARAN.....		79
5.1	Kesimpulan.....	79
5.2	Saran.....	80
DAFTAR PUSTAKA.....		81
LAMPIRAN.....		84

DAFTAR TABEL

Tabel 2.1	Sifat fisika dan struktur titania anatase dan rutile.....	9
Tabel 4.1.	Penamaan titania hasil sintesis.....	40
Tabel 4.2.	Data umum titania hasil sintesis.....	41
Tabel 4.2.	Data umum titania hasil sintesis.....	42
Tabel 4.1	Kondisi pH larutan pada setiap reaksi.....	48
Tabel 4.5.	Pengaruh ekstraksi terhadap luas permukaan dan ukuran pori titania.....	59
Tabel 4.6.	Pengaruh ekstraksi terhadap ukuran partikel.....	60
Tabel 4.7.	Pengaruh ekstraksi terhadap persentase rasio Ti dan O.....	60
Tabel 4.8.	Pengaruh jenis prekursor terhadap ukuran partikel.....	70
Tabel 4.9.	Pengaruh jenis prekursor terhadap persentase massa Ti dan O.....	71

DAFTAR GAMBAR

Gambar 2.1	Kelimpahan perkembangan struktur titania	7
Gambar 2.2	Struktur anatase dan rutil yang terdiri dari (TiO_6^{2-}) oktahedral	8
Gambar 2.3	Level energi pita tepi pada fotokatalis yang umum digunakan	11
Gambar 2.4	Morfologi dan titania struktur nano: a) <i>Sheets</i> , b) <i>spheroids</i> , c) <i>rectangular section fibres</i> , d) <i>multiple wall nanotube</i> , dan e) <i>circular section rods</i>	12
Gambar 2.5	Gambar SEM film TiO_2 mesoporous yang disintesis dari prekursor modifikasi asam asetat dan <i>di autoclave</i> pada suhu 230°C	13
Gambar 2.6	Karakterisasi TEM dua dimensi dari TiO_2 mesoporous	16
Gambar 2.7	Tahapan mekanisme fotokatalitik	17
Gambar 2.8	<i>Methylene blue</i>	20
Gambar 2.9	Tahapan reaksi pada permukaan titania dalam mendegradasi <i>methylene blue</i>	21
Gambar 2.10	Mekanisme yang diharapkan dari degradasi fotokatalitik <i>methylene blue</i>	22
Gambar 2.11	Pengukuran diameter partikel dari <i>image</i> SEM	25
Gambar 2.12	Contoh plot BET monolayer untuk penentuan luas permukaan	27
Gambar 3.1	Proses pembuatan larutan NH_3 /aseton	31
Gambar 4.1	Titania hasil sintesis	40
Gambar 4.2	Skema mekanisme sintesis nanostruktur titania <i>mesoporous</i> dan <i>hollowsphere</i> secara hierarki	44
Gambar 4.3	Pengaruh ekstraksi terhadap analisis TGA: (DS-3) Ekstraksi (DS-4) Non ekstraksi	50
Gambar 4.4	Pengaruh ekstraksi terhadap persentase kehilangan berat: (DS-3) Ekstraksi (DS-4) Non ekstraksi	51
Gambar 4.5	Pengaruh ekstraksi terhadap spektra DRS UV-Vis	52
Gambar 4.6	Pengaruh ekstraksi terhadap spektra DRS FT-IR	53
Gambar 4.7	Pengaruh ekstraksi terhadap pola XRD bertheta tinggi	55

Gambar 4.8	Pengaruh ekstraksi terhadap fraksi berat setiap kristal titania hasil sintesis.....	56
Gambar 4.9	Pengaruh ekstraksi terhadap pola XRD bertheta rendah.....	57
Gambar 4.10	Pengaruh ekstraksi terhadap isothermal adsorpsi-desorpsi gas nitrogen.....	58
Gambar 4.11	Pengaruh ekstraksi terhadap morfologi dan ukuran partikel: (DS-3) Ekstraksi, (DS-4) Non ekstraksi.....	60
Gambar 4.12	Pengaruh kalsinasi terhadap pola XRD bertheta tinggi.....	61
Gambar 4.13	Pengaruh kalsinasi terhadap fraksi berat setiap kristal titania hasil sintesis.....	62
Gambar 4.14	Pengaruh jenis prekursor terhadap analisis TGA: (DS-4) $TiCl_4$, (DS-16) TTIP.....	64
Gambar 4.15	Pengaruh jenis prekursor terhadap persentase kehilangan berat: (DS-4) $TiCl_4$ (DS-16) TTIP.....	65
Gambar 4.16	Pengaruh jenis prekursor terhadap spektrum DRS UV-Vis TiO_2	66
Gambar 4.17	Pengaruh jenis prekursor terhadap spektra DRS FT-IR.....	67
Gambar 4.18	Pengaruh jenis prekursor terhadap pola XRD bertheta tinggi.....	68
Gambar 4.19	Pengaruh jenis prekursor terhadap fraksi berat setiap kristal titania hasil sintesis.....	68
Gambar 4.20	Pengaruh jenis prekursor terhadap pola XRD bertheta rendah.....	69
Gambar 4.21	Pengaruh jenis prekursor terhadap morfologi dan ukuran partikel: (A) $TiCl_4$ (B) TTIP.....	70
Gambar 4.22	Pengaruh rasio mol $TiCl_4$ /aseton terhadap mol NH_3 /aseton terhadap analisis TGA: (DS-4) 1:400, (DS-8) 2:400, (DS-12) 3:400.....	72
Gambar 4.23	Pengaruh rasio mol $TiCl_4$ /aseton terhadap mol NH_3 /aseton pada persentase kehilangan berat: (DS-4) 1:400, (DS-8) 2:400, (DS-12) 3:400.....	73
Gambar 4.24	Pengaruh rasio mol $TiCl_4$ /aseton terhadap mol NH_3 /aseton pada spektra DRS UV-Vis TiO_2	74
Gambar 4.25	Pengaruh rasio mol $TiCl_4$ /aseton terhadap mol NH_3 /aseton pada pola XRD bertheta tinggi.....	75

Gambar 4.26	Pengaruh rasio mol TiCl_4 /aseton terhadap NH_3 /aseton pada fraksi berat setiap kristal titania hasil sintesis.....	75
Gambar 4.27	Titania yang telah diimmobilisasi pada bagian dalam gelas.....	76
Gambar 4.28	Persentase degradasi <i>methylene blue</i> terhadap waktu.....	78



DAFTAR LAMPIRAN

Lampiran 1	Diagram Alir Penelitian.....	84
Lampiran 2	Data DRS UV-Vis TiO ₂	85
Lampiran 3	Jenis Kristal Titania Hasil Sintesis dari <i>Database</i> PDF2.DAT.....	89
Lampiran 4	Perhitungan <i>Crystallite Size</i> Menggunakan <i>Software</i> X-Powder pada Puncak Anatase $2\theta = 25$	100
Lampiran 5	Foto SEM dan EDX.....	106
Lampiran 6	Data BET.....	110
Lampiran 7	Kurva standar <i>methylene blue</i>	117
Lampiran 8	<i>Full Spectra</i> UV-Vis dari Proses Fotokatalisis pada Titania Hasil Sintesis	117

BAB I

PENDAHULUAN

1.1 Latar Belakang

Akhir-akhir ini, begitu besar perhatian peneliti terhadap sintesis kristal titania (TiO_2) berpori yang dapat dikontrol dengan baik kondisi sintesisnya maupun hasil morfologi nanopartikelnya untuk memperoleh struktur dan ukuran pori tertentu. Kristal titania berpori ini berpotensi pada aplikasi di berbagai bidang, seperti *photovoltaics*, fotokatalisis, pemisahan, *chemical sensing*, dan peralatan optik.

Pada umumnya, proses pembentukan pori ini dilakukan dengan menggunakan *template* untuk mendapat bentuk titania *macroporous* (ukuran pori > 50 nm) atau *mesoporous* (ukuran pori 2-50 nm). Jenis *template* yang digunakan seperti koloid kristal, emulsi, *reverse micelles*, *foams*, gel polimer dan membran, biasa digunakan untuk preparasi kristal titania *macroporous*, sedangkan jenis *template* kopolimer blok ampifilik non ionik biasanya digunakan untuk preparasi nanokristal titania anatase *mesoporous* (Zhang, D., Qi, L., 2005).

Penggunaan *template* partikel koloid biasa digunakan untuk preparasi metal oksida *hollowsphere*, melalui presipitasi prekursor molekul anorganik yang sesuai pada *template* inti, diikuti dengan penghilangan *core* melalui ekstraksi atau kalsinasi. *Template* yang terbuat dari polielektrolit dan nanopartikel organik submikrometer secara *layer-by-layer*, juga dilakukan penghilangan *template core* dengan cara kalsinasi. Namun, penggunaan *template* dengan koloid secara *layer-by-layer* menghasilkan karakter material yang kurang baik, antara lain sulitnya mengontrol porositas (seperti ukuran pori) metal oksida sehingga luas permukaan dan volume pori kristal metal oksida berstruktur *hollow* memiliki nilai yang rendah (Xia, Y., Mokaya, R., 2005).

Diantara berbagai macam morfologi partikel titania yang berukuran nano, titania *mesoporous* dan *hollowsphere (core-shell)* lebih diminati para peneliti karena struktur ini tidak hanya memiliki sifat unik dari gabungan fungsi antara *core* dan *shell*, tapi juga besarnya potensi aplikasi yang dimiliki, seperti katalis, *drug delivery*, dan penyimpan bahan-bahan kimia. Hasil ini dapat diperoleh berdasarkan pendekatan umum dalam memperoleh nanostruktur hirarkis, yakni tergantung pada penggunaan *template* seperti polystyrene *microsphere*, karbon *nanosphere*, dan emulsi droplet yang pada akhirnya *template* ini harus dihilangkan baik dengan kalsinasi atau dengan ekstraksi (Hui, Z., DeQian, L., GaoSong, S., 1 ZhongYong, Y., 2009)

1.2 *State of The Art*

Zhang et al. (2005) melakukan preparasi titania *mesoporous* dan *hollow microspheres* dengan pembentukan kristal amonium sitrat yang berfungsi sebagai pusat nukleasi partikel titania dalam dinding *spherical* yang dikelilingi oleh *shell* titanium butoksida. Titania *mesoporous* yang dihasilkan dari kalsinasi pada suhu 500⁰C memiliki diameter pori 200-300 nm sedangkan *hollowsphere* memiliki diameter pori 200-500 nm. Rata-rata ukuran pori dan luas permukaan *mesoporous* dan *hollowsphere* berturut-turut sebesar 6,8 nm, 7,0 nm dan 162,90 m²/g (Zhang, et al., 2005).

Metoda preparasi dengan presipitasi hidrotermal titanium klorida dalam urea dan ammonium sulfat dapat menghasilkan titania berstruktur *core-shell microsphere* dengan interior *hollow*. Titania *microsphere* yang dihasilkan melalui kalsinasi 500⁰C selama 3 jam, memiliki ukuran partikel 3µm, ukuran kristal 8-10 nm, luas permukaan 139,7 m²/g, diameter rata-rata pori 4 nm dan distribusi ukuran pori yang sempit (Guo, et al., 2003).

Preparasi nanopartikel titania *mesoporous* dapat dilakukan dengan menggunakan *cetyltrimethylammonium bromide* (CTAB) sebagai agen pembentuk pori dan penggunaan suhu kalsinasi berbeda sehingga mempengaruhi karakter titania

yang diperoleh. Peningkatan suhu kalsinasi dapat memperoleh ukuran partikel titania yang cenderung semakin besar, ukuran kristal yang semakin besar, luas permukaan yang menurun, dan total volume pori yang menurun. Hasil optimasi memperlihatkan bahwa penggunaan suhu kalsinasi 400°C dapat diperoleh titania dengan luas permukaan yang besar dan titania anatase yang *mesostructure*. Suhu kalsinasi 400°C menghasilkan titania dengan ukuran partikel 15,7 nm, ukuran kristal 3,1 nm, luas permukaan $317,5\text{ m}^2/\text{g}$, ukuran pori 2,5 nm, dan total volume pori $0.61\text{ cm}^3/\text{g}$. Titania hasil sintesis memberikan aktivitas fotokatalitik yang tinggi dalam mengoksidasi senyawa organik Rhodamin B (Peng, T., et al., 2005).

Pada tahun 2009, Hui, Z., et al melaporkan cara preparasi nanomaterial titania berstruktur *core-shell*, *mesoporous* dan *hollowsphere* dengan menggunakan prekursor titanium klorida dan larutan aseton yang beramonia. Melalui proses agregasi NH_4Cl yang berfungsi sebagai *core* dan $\text{TiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O} \cdot \text{NH}_4\text{Cl}$ berperan sebagai *shell* dalam larutan aseton dapat diperoleh titania berstruktur *mesoporous* dan *hollowsphere*. Titania berstruktur *mesoporous* diperoleh dengan adanya kalsinasi pada suhu 500°C , sedangkan titania berstruktur *hollowsphere* diperoleh melalui proses ekstraksi menggunakan pelarut metanol dan kemudian dikalsinasi dengan suhu 500°C . Titania *mesoporous* yang dihasilkan, memiliki ukuran partikel 14,7 nm, luas permukaan $78\text{ m}^2/\text{g}$, volume pori $0.399\text{ cm}^3/\text{g}$ dan rata-rata ukuran pori 2,4 nm. Titania *hollowsphere* yang dihasilkan, memiliki ukuran partikel 60 nm, luas permukaan $213\text{ m}^2/\text{g}$, volume pori $2,4\text{ cm}^3/\text{g}$ dan rata-rata ukuran pori 2,4 nm. Titania berstruktur *mesoporous* ini memiliki aktivitas yang baik dalam mendegradasi *methyl orange*. (Hui, Z., et al., 2009).

1.3 Perumusan Masalah

Dari sekian banyak metoda preparasi nanopartikel titania berstruktur *mesoporous* dan *hollowsphere*, proses pembentukan *core-shell* merupakan salah satu cara preparasi nanopartikel berpori yang menarik untuk dikaji. Sintesis nanopartikel titania yang dilakukan dengan mereaksikan prekursor titanium klorida dengan larutan

aseton yang beramonia, menyebabkan agregasi NH_4Cl yang kemudian berperan sebagai *core* dan kemudian *core* ini dikelilingi *shell* berupa $\text{TiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O} \cdot \text{NH}_4\text{Cl}$. Dalam penelitian ini, proses berlangsungnya pembentukan *core-shell* dan titania berstruktur *mesoporous* akan ditelusuri melalui karakterisasi dengan TGA-DTA, DRS UV-Vis, FT-IR, SEM, XRD, dan BET.

Selain itu, dipelajari pengaruh dengan atau tanpa adanya ekstraksi, pengaruh dengan atau tanpa adanya kalsinasi, pengaruh rasio mol Ti_4Cl terhadap NH_3 yakni sebesar 1:400, 2:400 dan 3:400 serta ingin melihat pengaruh dari prekursor TTIP dalam mekanisme reaksi sistem *core-shell* yang berdampak pada karakter material titania yang diperoleh, seperti ukuran kristal, ukuran partikel dan aktivitas fotokatalitik.

1.4 Tujuan Penelitian

Penelitian ini memiliki tujuan sebagai berikut:

1. Mempelajari proses sintesis nanopartikel anatase titania berpori melalui proses pembentukan *core-shell* yang terdiri atas NH_4Cl sebagai *core* dan $\text{TiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O} \cdot \text{NH}_4\text{Cl}$ sebagai *shell* dari prekursor TiCl_4 .
2. Mempelajari aktivitas fotokatalitik titania yang didapat melalui degradasi *methylene blue*

1.5 Hipotesis

Kristal titania berstruktur *mesoporous* dan *hollowsphere* dapat diperoleh melalui pembentukan sistem *core-shell* yang terdiri atas NH_4Cl sebagai *core* dan $\text{TiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O} \cdot \text{NH}_4\text{Cl}$ sebagai *shell* dalam media aseton beramonia. NH_4Cl terbentuk dari ion NH_4^+ dan ion Cl^- . Ion NH_4^+ berasal dari reaksi ionisasi ammonia dalam media

H₂O, sedangkan ion Cl⁻ berasal dari hasil reaksi hidrolisis prekursor TiCl₄. Reaksi antara ion NH₄⁺ dan ion Cl⁻ akan membentuk garam NH₄Cl yang beragregat menghasilkan *core*. *Core* tersebut akan dikelilingi oleh *shell* yang terdiri dari TiO₂·xH₂O-NH₄Cl. Proses ekstraksi memberikan kemudahan proses penghilangan *core* NH₄Cl secara perlahan dan tidak mengganggu struktur *core-shell* yang telah ada, sehingga dapat diperoleh titania berstruktur *hollowsphere*. Penghilangan *core* NH₄Cl yang langsung dikalsinasi menyebabkan proses penghilangan *core* NH₄Cl yang secara mendadak dan bahkan merusak sistem *core-shell* yang telah ada, sehingga diperoleh titania berstruktur *mesoporous*.

1.6 Ruang Lingkup Penelitian

Tahapan pelaksanaan penelitian ini meliputi pengaruh dengan atau tanpa adanya ekstraksi, pengaruh dengan atau tanpa adanya kalsinasi, pengaruh penggunaan jenis prekursor yang berbeda, serta pengaruh rasio mol TiCl₄ terhadap mol NH₃ dalam memperoleh nanopartikel titania anatase yang berpori. Selain itu, dilakukan karakterisasi matriks titania yang diperoleh dan kemudian dilakukan pengujian aktivitas fotokatalis titania hasil sintesis dalam mendegradasi senyawa *methylene blue*.

BAB II

TINJAUAN PUSTAKA

2.1 Nanopartikel

2.1.1 Definisi Nanopartikel

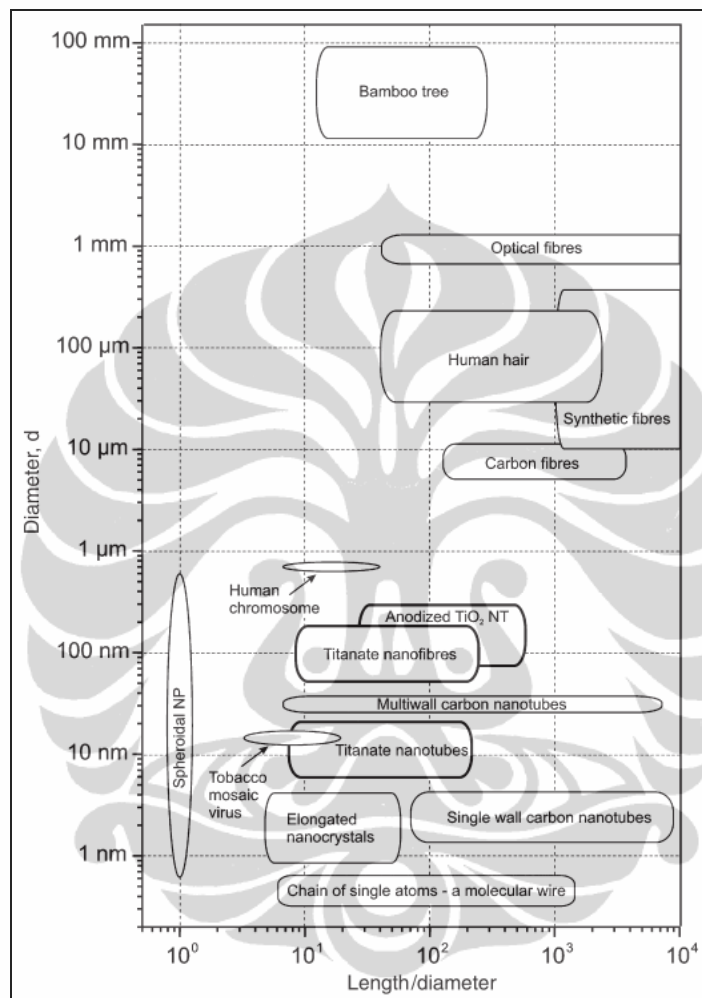
Nanopartikel merupakan partikel yang memiliki ukuran sekitar 1-100 nm nanometer (Hosokawa, M., et al., 2007). Untuk menghasilkan material berstruktur nano, partikel-partikel penyusunnya harus diatur sedemikian rupa sehingga partikel-partikel tersebut bergabung menjadi material yang berukuran besar dan sifat materialnya dapat dipertahankan. Sifat material berstruktur nano sangat bergantung pada ukuran maupun distribusi ukuran, komponen kimiawi unsur-unsur penyusun material tersebut, keadaan di permukaan dan interaksi antar atom penyusun material nanostruktur. Keterkaitan sifat parameter-parameter tersebut memungkinkan sifat material memiliki sifat stabilitas termal yang sangat tinggi (Nabok, A., 2000).

2.1.2 Nanopartikel Titania

Perkembangan dalam nanoteknologi memperlihatkan *trend* yang sama terjadi dalam preparasi titanium dioksida dan nanomaterial titania. Awalnya, sebagian besar nanomaterial TiO₂ dipreparasi dengan tehnik sol gel, yang terdiri dari partikel yang memiliki ukuran beberapa nanometer. Aplikasi yang sangat menjanjikan dari nanomaterial TiO₂ yaitu fotokatalis, *dye sensitized photovoltaic cells* dan sensor (Sounderya, N., Zhang, Y., 2008).

Dalam penelusuran rujukan terkait titania *nanotube*, banyak penelitian yang dilakukan untuk memahami mekanisme pembentukan *nanotube*, peningkatan metode sintesis, dan penelusuran sifat *nanotube*. Perkembangan morfologi titania

nanostruktur, termasuk *nanorod*, *nanofibre* dan *nanosheet*, dapat terlihat pada **Gambar 2.1** (Sounderya, N., Zhang, Y., 2008).



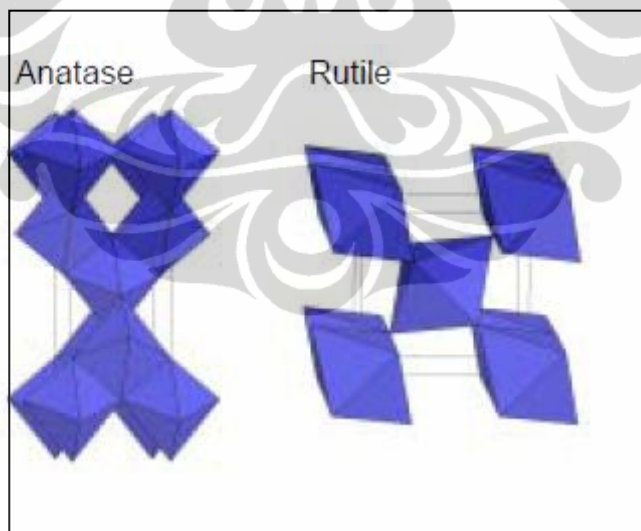
Gambar 2.1. Kelimpahan perkembangan struktur titania

(Sumber: Sounderya, N., Zhang, Y., 2008).

2.1.4.1 Sifat dan Struktur Kristal Titania

Titania atau titanium dioksida (TiO_2) merupakan material kristalin yang memiliki tujuh bentuk polimorf yakni empat buah berasal dari alam dan tiga buah berasal dari hasil sintesis. Dari keempat jenis polimorf alam, hanya fasa anatase, rutile

dan brookite yang umum dalam sintesis anorganik. Umumnya, hanya fasa anatase dan rutile yang bernilai secara komersial. Dalam bentuk *bulk* dan ukuran kristal yang besar, rutile merupakan bentuk yang stabil secara termodinamik pada tekanan normal dan pada suhu diatas titik lelehnya. Bentuk anatase biasa dihasilkan dalam preparasi, yang dapat ditransformasikan menjadi bentuk rutile pada suhu yang lebih tinggi. Anatase merupakan bentuk yang stabil dengan ukuran kristal yang memiliki diameter kritis sekitar 11 nm. Kristal titania memiliki unit sel tetragonal dan struktur yang terdiri dari (TiO_6^{2-}) oktahedral. Pada anatase, setiap oktradrnal berhimpitan dengan delapan oktahedral tetangga dengan cara masing-masing empat berbagi tepi dan empat lagi berbagi sudut. Sementara rutile, setiap oktahedral bersinggungan dengan sepuluh oktahedral lainnya dengan cara masing-masing dua berbagi tepi dan delapan berbagi sudut. Hal ini dapat terlihat pada **Gambar 2.2**. Sifat polimorf titania anatase dan rutile dapat terlihat pada **Tabel 2.1** (Abonen, P., 2001).



Gambar 2.2. Struktur anatase dan rutile yang terdiri dari (TiO_6^{2-}) oktahedral

(Sumber: Abonen, P., 2001)

Tabel 2.1. Sifat fisika dan struktur titania anatase dan rutile (Abonen, P., 2001)

Sifat	Anatase	Rutile
Struktur kristal	Sistem tetragonal	Sistem tetragonal
Konstanta kisi a	3,78 Å	4,58 Å
Konstanta kisi c	9,49 Å	2,95 Å
Berat jenis	3,9 g/cm ³	4,2 g/cm ³
Indeks bias	2,52	2,71
Kekerasan	5,5-6,0	6,0-7,0
Titik leleh	Berubah menjadi rutile pada suhu tinggi (>400 ⁰ C)	1858 ⁰ C

Transformasi bentuk amorf menjadi anatase dapat terjadi pada suhu sekitar 400-450⁰C yang disintesis langsung dari molekul prekursor dalam pelarut tertentu. Transformasi anatase menjadi rutile melalui bentuk metastabil brookite yang akan menjadi bentuk rutile yang stabil. Struktur *anatase* memiliki *band gap* sebesar 3,2 eV yang setara dengan energi gelombang cahaya UV dengan panjang gelombang 388 nm. Struktur *rutile* memiliki *band gap* 3,0 eV yang setara dengan energi cahaya dengan panjang gelombang 413 nm

Ukuran kristal merupakan faktor yang mempengaruhi karakteristik material. Selain ukuran kristal, stokiometri dan atmosfer reaksi dapat mempengaruhi transformasi. Baru-baru ini dilaporkan bahwa laju transformasi anatase menjadi rutile berkaitan dengan kisi rantai akibat adhesi. Dislokasi dapat mengawali struktur *polytypic* dan *polymorphic* yang dapat merusak kristal (*defect-free crystal*) (Abonen, P, 2001). Morfologi kristal, seperti karakter kristal, meminimalkan total energi bebas permukaan dalam bentuk kesetimbangan dari kristal. Bentuk anatase memiliki bidang pemutusan {001} dan {011} yang terlihat sebagai kristal piramidal yang curam, sedangkan rutile memiliki bidang pemutusan {110}, {100} dan {111} yang terlihat sebagai kristal prisma yang pendek.

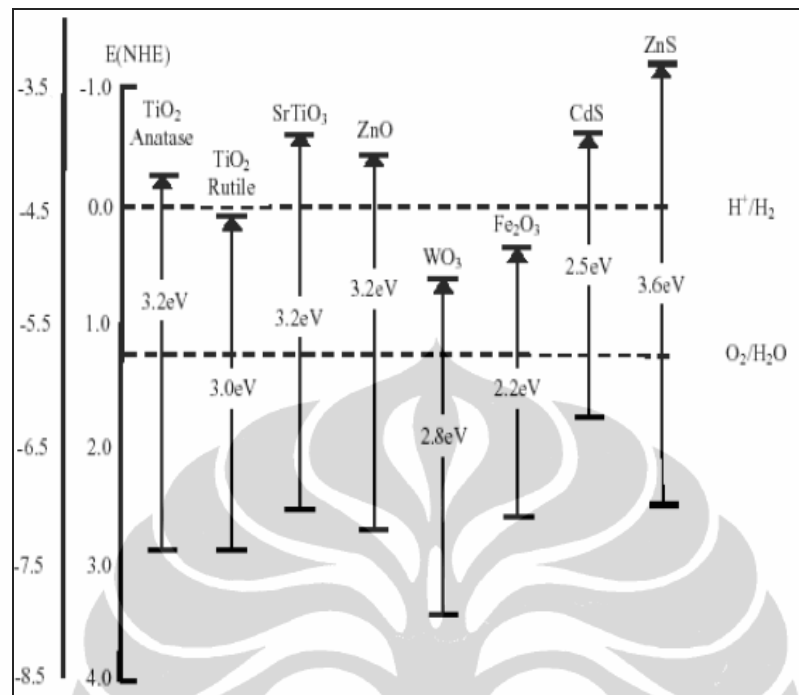
Metode komputasi telah digunakan untuk mengetahui kesetimbangan morfologi dari titania. Simulasi dilakukan dengan menggunakan perhitungan struktur

elektronik. Morfologi anatase teoritis dengan simulasi atom menunjukkan oktahedra muka {011} yang diakhiri dengan permukaan {001}. Rutile menunjukkan muka {011}, {110}, {100} dan {221}. Selain itu, rutile dikenal dengan pembentukan struktur seperti jarum dalam kondisi preparasi tertentu (Abonen, P., 2001).

2.1.2.2 Titania Sebagai Fotokatalis

Semikonduktor adalah suatu bahan dengan daya hantar arus listrik (σ) berada di antara konduktor dan isolator, dengan nilai σ sebesar $10^{-5} - 10^3 \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Perbedaan antara ketiganya ini, bergantung pada struktur pita, pita valensi terisi penuh atau terisi sebagian, serta besarnya energi celah (*band gap energy*) antara pita valensi dan pita konduksi. Energi celah pita merupakan energi minimum yang diperlukan untuk menghasilkan elektron pada pita konduksi yang dapat menghasilkan *hole* pada pita valensi yang telah mengalami kekosongan elektron. Umumnya, energi celah pada semikonduktor tidak terlalu besar (0,5 – 5,0 eV), dibandingkan dengan isolator (lebih besar dari 5,0 eV). Energi celah yang tidak terlalu besar ini memungkinkan beberapa elektron naik ke pita konduksi. Keberadaan energi celah pada semikonduktor mencegah deaktivasi pasangan elektron-*hole* sehingga *lifetime* pasangan elektron-*hole* cukup lama untuk berperan pada transfer elektron antarmuka (Adhi, H.P, 2010). Secara termodinamika, tingkat energi pada pita konduksi (E_{cs}) merupakan ukuran kekuatan reduksi dari elektron sedangkan energi pada tepi pita valensi (E_{vs}) merupakan ukuran kekuatan oksidasi *hole*. Makin negatif nilai potensial tepi pita valensi maka daya oksidasi *hole* semakin besar (Hoffman, M.R., et al., 1995).

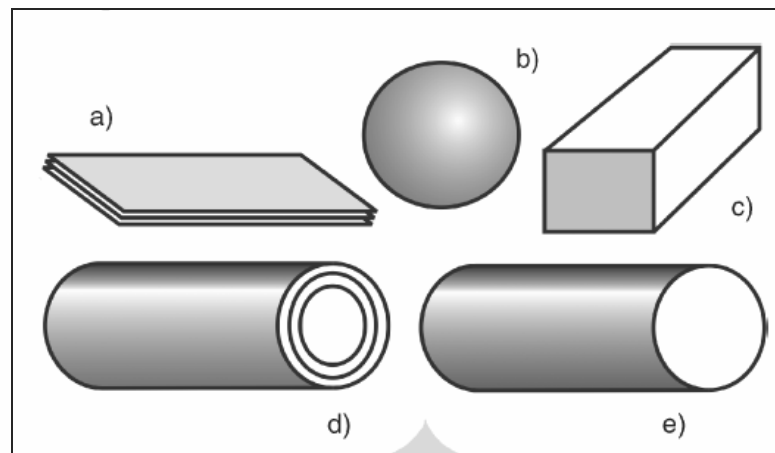
Hampir semua material oksida, sulfida, dan material yang terdapat pada **Gambar 2.3** dapat digunakan dalam reaksi fotokatalitik. Namun, beberapa semikonduktor tersebut kurang cocok digunakan sebagai katalis karena sifatnya yang kurang menguntungkan. Logam sulfida mudah mengalami korosi. ZnO tidak stail secara kimia, karena mudah larut dalam air membentuk Zn(OH)_2 pada permukaan partikel ZnO, sehingga pemakaian dalam waktu lama menyebabkan inaktivasi katalis ZnO (Santoso, I., 2011).



Gambar 2.3. Level energi pita tepi pada fotokatalis yang umum digunakan
(Sumber: Stamate, M., Lazar, G., 2007)

2.1.3 Bentuk Nanopartikel

Berbagai bentuk nano titania dapat terlihat pada **Gambar 2.4** (Dmitry V. B., Frank C.W., 2010).



Gambar 2.4. Morfologi dan titania struktur nano: a) *Sheets*, b) *spheroids*, c) *rectangular section fibres*, d) *multiple wall nanotube*, dan e) *circular section rods*

(Sumber: Dmitry V. B., Frank C.W., 2010)

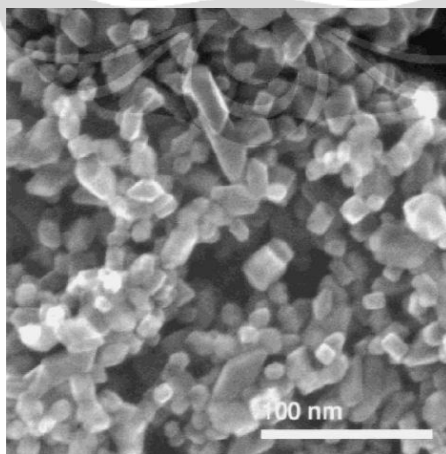
Nanotube atau *nanoscroll* yang terlihat pada **Gambar 2.4**, berupa silinder panjang yang memiliki lekukan rongga yang berada di tengah-tengah di sepanjang silinder tersebut. Aspek rasio nanotube biasanya >10 bahkan hingga mencapai beberapa ribu. Dinding titania *nanotube* selalu *multilayer* dan jumlah lapisan *layer* bervariasi dari 2 hingga 10. Dari sudut bangunannya, nanotube dapat digulung menghasilkan tipe *onion* atau konsentris. Kadang kala, nanotube tunggal memiliki jumlah layer yang berbeda dalam bagian menyilang aksial (*axial cross sections*) dari tube yang didapat dari gambaran TEM. *Nanotube* biasanya lurus dengan diameter relatif konstan. Jumlah *tube* yang sedikit dapat ditemukan dengan diameter internal yang tidak berubah-ubah. Titania nanotube terbuat dari oksidasi anodik titanium, yang selalu memiliki satu bukan di akhir dan yang lainnya tertutup. Titania nanotube biasanya diproduksi dengan melipat *nanosheet*, yang terlihat pada **Gambar 2.4**. Pada **Gambar 2.4** terlihat ada dua tipe *nanosheet* yakni *nanosheet* lapis tunggal, yang merupakan isolasi dari bidang (100) titanate dan *nanosheet multilayer* yang merupakan beberapa konjugasi bidang (100) titanate. Perbedaan antara kedua tipe *nanosheet* sangatlah tipis dan dapat ditemukan pada bentuk planar dan garis. Beberapa *nanosheet* memiliki ketebalan sekitar <10 nm, ketinggian >100 nm dan lebar >100 nm. *Nanosheet* biasanya ditelusuri pada tahap awal preparasi *nanotube* atau sebagai

kotoran kecil dalam produk akhir yang diperoleh melalui proses hidrotermal alkaline (Dmitry V.B., Frank C. W., 2010).

Selama proses hidrotermal, bentuk morfologinya titanate cenderung beraglomerasi menjadi partikel sekunder. Hasil tekstur yang termasuk ikatan nanotubular, retakan nanotubular dan nanofibre yang berhubungan (Dmitry V.B., Frank C. W., 2010).

2.1.4 Macam-macam Metoda Preparasi Material TiO₂ Mesoporous

Pada dasawarsa yang lalu, material TiO₂ *mesoporous/nanoporous* yang telah dipelajari baik dengan atau tanpa penggunaan template surfaktan organik. Barbe et al. (1997), melakukan preparasi film TiO₂ *mesoporous* dengan metode hidrotermal. Hasil film titania *mesoporous* dapat terlihat pada **Gambar 2.5** (Xiaobo, C., Samuel S. M., 2007).



Gambar 2.5. Gambar SEM film TiO₂ *mesoporous* yang disintesis dari prekursor modifikasi asam asetat dan diautoclave pada suhu 230⁰C

(Sumber: Xiaobo, C., Samuel S.M., 2007)

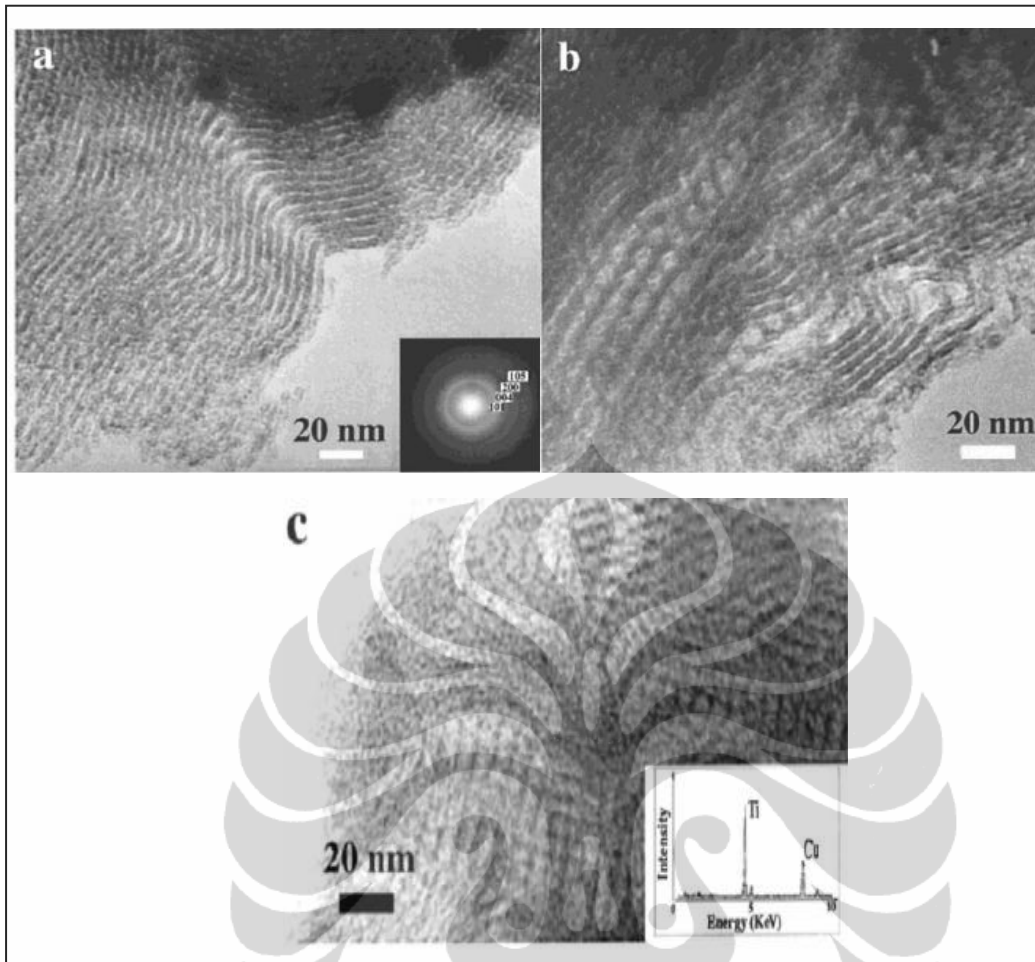
Pada eksperimen tertentu, TTIP ditambahkan pada larutan 0,1 M asam nitrat dengan diaduk cepat pada suhu ruang, menghasilkan endapan putih. Setelah hidrolisis, larutan dipanaskan pada suhu 80⁰C dan diaduk dengan cepat selama 8 jam untuk peptisasi. Kemudian, larutan disaring pada *glass frit* untuk menghilangkan aglomerasi. Air ditambahkan ke filtrat untuk mengatur konsentrasi padatan akhir sekitar 5%. Larutan diletakkan pada *autoclave* titanium selama 12 jam pada temperature 200-250⁰C. Setelah sonikasi, suspensi koloid diletakkan pada *rotary evaporator* dan diuapkan hingga mencapai konsentrasi TiO₂ akhir sebesar 11 %. pH endapan, laju hidrolisis, pH *autoclave*, dan prekursor kimia dapat mempengaruhi morfologi nanopartikel TiO₂ akhir.

Prosedur alternatif tanpa penggunaan proses hidrotermal yang telah dilakukan oleh Liu et al. dan Zhang et al. Studi Liu et al., menghasilkan 24 gram larutan titanium (IV) n-butoksida etanol (rasio berat 1:7) diprehidrolisis pada 0,32 mL larutan HNO₃ 0.28 M (TBT/HNO₃ ~ 100:1) pada temperatur ruang selama 3 jam. 0,32 mL air deionisasi ditambahkan pada larutan prehidrolisis dengan diaduk cepat dan diaduk lagi selama 2 jam. Larutan sol pada erlenmeyer disimpan pada temperatur ruang tanpa pengadukan untuk menjadi gel dan dilakukan *aging*. Setelah *aging* selama 14 hari, gel dikeringkan pada suhu ruang dan dihaluskan menjadi bubuk halus. Setelah dilakukan pencucian dengan air dan etanol diikuti dengan pengeringan, dapat diperoleh TiO₂ berpori. Pada kalsinasi pada suhu 450⁰C selama 1 jam, diperoleh material kristal TiO₂ mesoporous. Yu et al. melakukan preparasi TiO₂ *mesoporous* yang stabil terhadap termal tanpa menggunakan surfaktan. Nanopartikel TiO₂ monodispers dipreparasi dengan hidrolisis titanium isopropoksida yang dimodifikasi asam asetat yang dibantu *ultrasound*. Bentuk *mesoporous spherical* dapat dihasilkan dengan mengontrol kondensasi dan aglomerasi nanopartikel sol ini melalui radiasi ultrasonik berintensitas tinggi. TiO₂ *mesoporous* memiliki struktur seperti lubang cacing (*wormhole*) yang terdiri dari nanopartikel TiO₂ dan susunan panjang yang kosong (Xiaobo, C., Samuel S.M., 2007).

Pada metode *template* yang digunakan oleh grup Stucky dan grup lain, agen pengarah struktur digunakan untuk membentuk metal oksida dalam larutan *nonaqueous*. Agen pengarah struktur ini juga dinamakan sebagai *template* organik.

Umumnya, *template* organik yang biasa digunakan adalah amphiphilic *poly(alkylene oxide) block copolymers*, seperti $\text{HO}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{20}(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O})_{70}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{20}\text{H}$ dan $\text{HO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{106}(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O})_{70}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{106}\text{H}$. Pada preparasi tertentu, kopolimer blok poli(alkilena oksida) dilarutkan dalam metanol. Penambahan prekursor TiCl_4 diikuti oleh pengadukan yang cepat, menghasilkan larutan sol. Bentuk sol ini dijadikan bentuk gel di dalam cawan Petri terbuka pada suhu 40°C selama 1-7 hari. Setelah surfaktan dihilangkan melalui kalsinasi pada suhu 400°C , dapat diperoleh titania *mesoporous*. **Gambar 2.6.** memperlihatkan gambar TEM dari TiO_2 *mesoporous*. Selain kopolimer triblok berperan sebagai agen pengarah struktur, polimer diblok juga digunakan, seperti $[\text{C}_n\text{H}_{2n-1}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_y\text{OH}$, Brij 56 (B56, n/y) 16/10) or Brij 58 (B58, n/y) 16/20)] yang digunakan oleh Sanchez et al.

Surfaktan lain yang digunakan untuk mengatur pembentukan TiO_2 *mesoporous* adalah *tetradecyl phosphate* (rantai karbon-14) yang digunakan oleh Antonelli dan Ying dan dodesil sulfat yang secara komersil digunakan oleh Putnam dan kawan-kawan, cetyltrimethylammonium bromide (CTAB) (surfaktan kation), surfaktan Gemini dan dodesil amin (surfaktan netral). Karbon *nanotube* dan SBA-15 *mesoporous* juga telah digunakan sebagai kerangka TiO_2 *mesoporous* (Xiaobo, C., Samuel S.M., 2007).



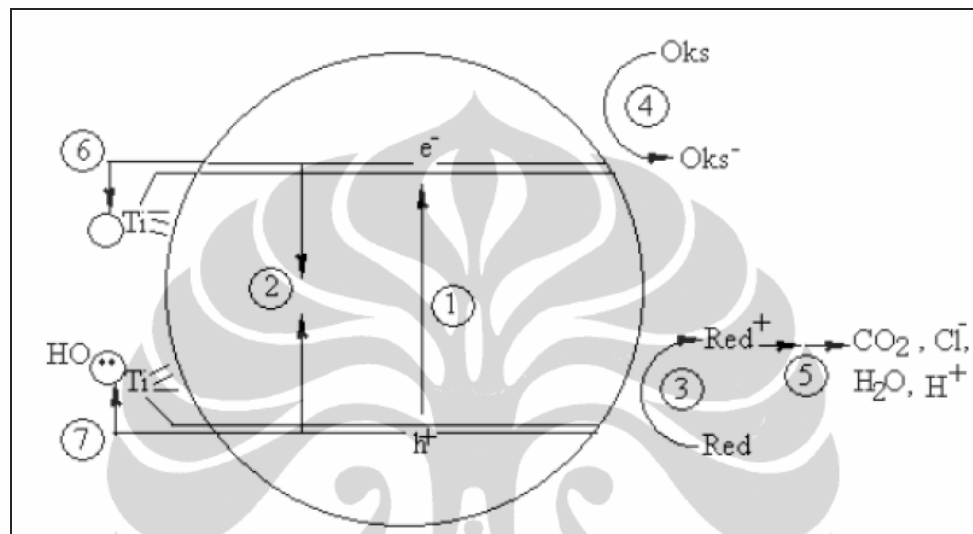
Gambar 2.6. Karakterisasi TEM dua dimensi dari TiO_2 mesoporous yang terekam dari zona aksis (a) [110] dan (b) [001]. Inset pada bagian (a) merupakan pola difraksi elektron area yang terseleksi yang didapat dari gambaran area. (c) gambar TEM TiO_2 mesoporous kubik yang disertai oleh inset spektrum EDX.

(Sumber: Xiaobo, C., Samuel S.M., 2007)

2.2 Mekanisme Fotokatalitik Semikonduktor Titania

Secara umum, fenomena fotokatalitik merupakan suatu reaksi yang diinisiasi oleh cahaya dan katalis secara bersama-sama. Proses fotokatalitik dibagi menjadi dua macam, yakni fotokatalitik homogen dan fotokatalitik heterogen. Fotokatalitik homogen merupakan proses fotokatalitik dengan bantuan oksidator seperti ozon dan hidrogen peroksida, sedangkan fotokatalitik heterogen dilakukan dengan bantuan

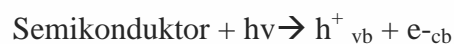
semikonduktor yang diiradiasi oleh sinar UV. Semikonduktor yang dapat digunakan untuk proses fotokatalitik heterogen diantaranya adalah titanium oksida (TiO_2), seng oksida (ZnO) dan kadmium sulfida (CdS) (Gusfiyeni, 2006). Tahapan yang terjadi pada proses fotokatalitik dapat terlihat pada **Gambar 2.7**.



Gambar 2.7. Tahapan mekanisme fotokatalitik

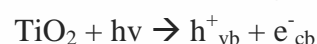
(Sumber: Hoffmann, et al., 1995)

Jika suatu semikonduktor menyerap energi sebesar atau lebih besar dari energi celahnya, maka elektron (e^-) pada pita valensi (v_b) akan tereksitasi ke pita konduksi (cb) dengan meninggalkan *hole* atau lubang positif (h^+), seperti yang terlihat pada persamaan berikut.



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

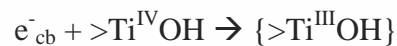
1. Reaksi pembentukan pembawa muatan (e^-_{cb} , h^+_{vb}) oleh foton



2. Reaksi penjebakan pembawa muatan. *Hole* pada pita valensi terjebak dalam gugus titanol



Elektron pada pita konduksi terjebak pada permukaan metastabil

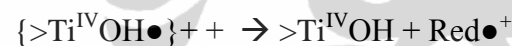


3. Rekombinasi pembawa muatan dengan membebaskan energi dalam bentuk panas



4. Transfer muatan antar muka

Reaksi oksidasi oleh hole pada pita valensi



Reaksi reduksi oleh electron pada pita konduksi



Keterangan:

$>TiOH$: permukaan TiO_2 dalam keadaan terhidrat

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

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

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

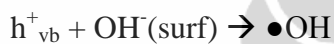
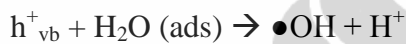
$\{Ti^{IV}OH\bullet\}^+$: lubang (*hole*) positif pada pita valensi yang terjebak dipermukaan

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

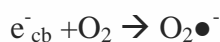
Red : donor elektron

Oks : akseptor elektron

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



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

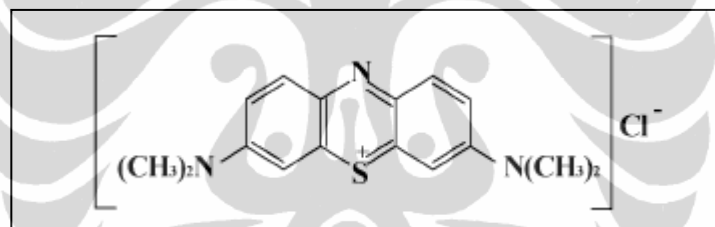


Radikal hidroksil sangat reaktif menyerang senyawa-senyawa organik yang menghasilkan CO_2 , H_2O dan ion-ion halida yang terkandung pada senyawa organik (Hoffmann, M.R., et al., 1995).

2.3 Aktivitas Degradasi Fotokatalitik terhadap *Methylene Blue*

Aktivitas fotokatalitik titania tergantung dari beberapa faktor, yakni fasa kristal (anatase, rutil atau brookite), laju rekombinasi elektron-*hole*, jumlah elektron fotoinduksi, polaritas permukaan, luas permukaan, kristalinitas, ukuran kristal, dan sifat absorpsi cahaya.

Methylene blue merupakan pigmen warna yang umum dalam industri tekstil yang memiliki struktur kimia seperti yang terlihat pada **Gambar 2.8**. *Methylene blue* bersifat inert dan stabil di lingkungan dan tidak dapat dibiodegradasi. Zat warna ini merupakan zat warna paling umum dalam limbah industri. Kesulitan menghilangkan *methylene blue* dari limbah air karena tingginya stabilitas dan kelarutan di dalam air. Tingginya sifat toksisitas dan karsinogenik, dapat merusak ekosistem di dalam air dan kesehatan manusia. Degradasi pewarna sintetik bukan merupakan tugas yang mudah yang memerlukan agen pengoksidasi yang kuat seperti kalium permanganat atau kalium dikromat atau hidrogen peroksida. Bagaimanapun, penggunaan agen pengoksidasi tidak akan ramah terhadap lingkungan karena reaktan dan produk akhir dari reaksi redoks (Mn^{2+} dan Cr^{3+}) juga merupakan polutan.

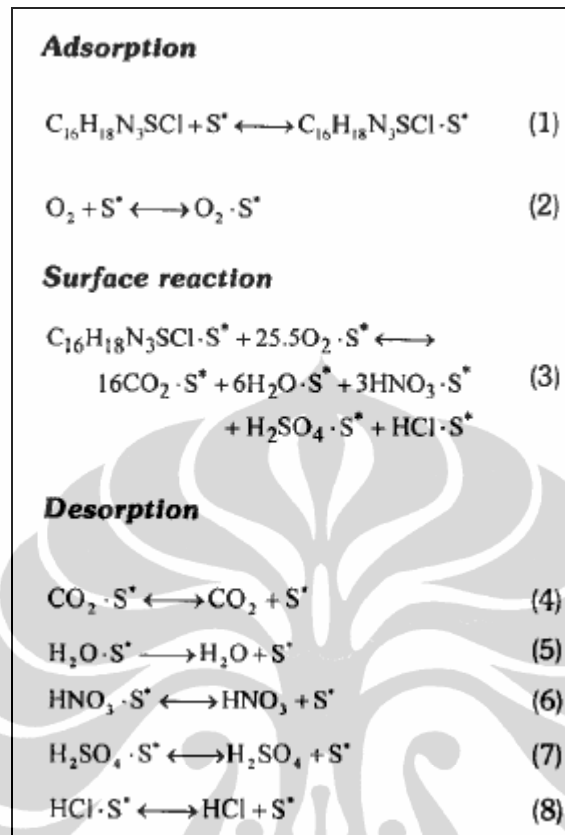


Gambar 2.8. *Methylene blue*

(Sumber: Luan, J. et al., 2009)

Titania merupakan salah satu katalis yang efektif untuk menghasilkan agen pengoksidasi yang kuat (radikal hidroksil), yang dapat mengoksidasi polutan berbahaya seperti zat warna, dioksin atau senyawa organik *volatile* (VOC).

Proses fotokatalitik *methylene blue* dengan adanya sinar UV berlangsung pada permukaan titania. Mekanisme reaksi degradasi *methylene blue* berdasarkan pada mekanisme Langmuir-Hinshelwood Hougen-Watson (LHWW) terdiri atas tiga tahap, yakni adsorpsi, reaksi permukaan dan desorpsi, seperti yang terlihat pada **Gambar 2.9**.

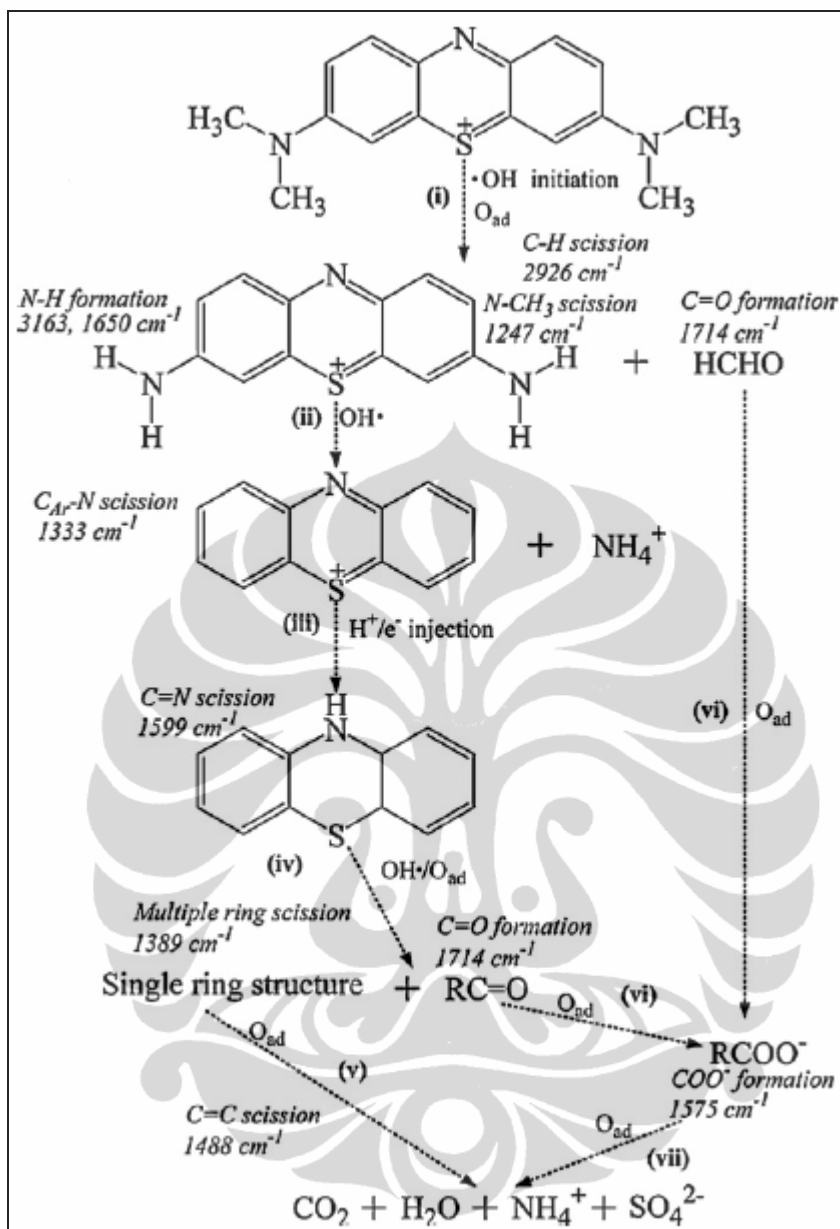


Keterangan: S merupakan sisi aktif pada permukaan katalis

Gambar 2.9. Tahapan reaksi pada permukaan titania dalam mendegradasi *methylene blue*

(Sumber: Ling, C.M., Mohamed, A.R., dan Bhatia, A., 2005)

Mekanisme yang diharapkan terjadi pada degradasi *methylene blue*, dapat terlihat pada **Gambar 2.10**.



Gambar 2.10. Mekanisme yang diharapkan dari degradasi fotokatalitik *methylene blue*

(Sumber: Yu, Z.,Chuang, S., 2008)

2.4 Karakterisasi Titania

2.4.1 Suhu Transformasi Kristal

Dalam sintesis titania, penentuan suhu transformasi kristal merupakan bagian awal karakterisasi dengan menggunakan Thermal Gravimetry Analysis-Differential Thermal Analysis (TGA-DTA). Suhu transformasi dapat menjadi dasar pemilihan suhu kalsinasi. Suhu transformasi kristal dapat memperlihatkan perubahan fasa amorf berubah menjadi fasa kristalin. Selain suhu transformasi, TGA-DTA juga dapat memperoleh data perubahan berat (*weight loss*) dari sampel selama interval suhu tertentu akibat dekomposisi. Peristiwa dekomposisi terjadi akibat pelepasan senyawa organik atau pelepasan pelarut yang berada di titania.

2.4.2 Energi Celah Pita

Salah satu karakter titania adalah nilai energi celah pita sebesar 3,2 eV. Nilai ini diperoleh dari mengubah besaran %R ke dalam faktor Kubelka-Munk ($F(R)$) dan besaran panjang gelombang diubah menjadi besaran eV, sesuai dengan rumus sebagai berikut.

$$F(R) = \frac{K}{S} = \frac{(1-R)^2}{2R}$$

Keterangan: $F(R)$ = faktor Kubelka-Munk

K= koefisien absorpsi

S= koefisien scattering

R= nilai reflektansi

Dengan memplotkan faktor Kubelka-Munk terhadap energinya, dapat diperoleh kurva dengan persamaan garis lurus. Besarnya energi celah titania merupakan nilai *intercept* dari persamaan garis lurus tersebut.

2.4.3 Jenis dan Ukuran Kristal

Jenis dan ukuran kristal dapat diperoleh dari hasil pengolahan data XRD dengan menggunakan kartu interpretasi atau *software* X-Powder untuk mengetahui fasa kristal titania. Dalam menentukan ukuran kristal, *software* X-Powder ini menggunakan persamaan Debye-Schererr pada puncak tertinggi $2\theta = 25^{\circ}$ bidang {101} anatase yang memiliki rumus sebagai berikut.

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

Keterangan: s = ukuran kristal

λ = panjang gelombang radiasi-X (CuK α = 0,15406)

K = konstanta yang dianggap 0,9

θ = sudut difraksi

B = garis lebar setengah puncak tertinggi

2.4.4 Morfologi, Komposisi Unsur dan Ukuran Partikel

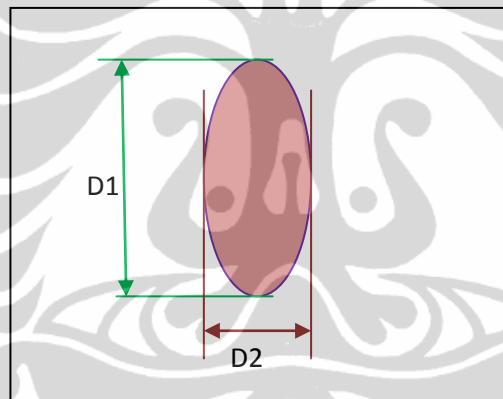
Dalam industri, ukuran partikel biasanya berhubungan dengan daya rekat material terhadap bahan yang dilapisi. Material yang memiliki ukuran yang relatif kecil akan memberikan gaya adhesi yang besar, sehingga dapat melekat dengan baik dan tidak mudah terkelupas. Ukuran partikel juga dapat mempengaruhi warna yang ditimbulkan oleh suatu material.

Morfologi partikel titania dapat terlihat dari image SEM sedangkan komponen unsur yang terkandung dalam sampel dapat terlihat dari EDX nya. Ukuran partikel dapat diperkirakan dari *image* SEM, yang dirumuskan dengan persamaan berikut (Abdullah, M., Khairurijal., 2010).

$$D = \frac{D1 + D2}{2}$$

2

Dimana, D1 dan D2 adalah besar diameter partikel baik yang sejajar dengan garis horisontal maupun yang sejajar dengan garis vertikal, seperti yang terlihat pada **Gambar 2.11**.



Gambar 2.11. Pengukuran diameter partikel dari *image* SEM

2.4.5 Spektra *Fourier Transform-Infra Red (FT-IR)*

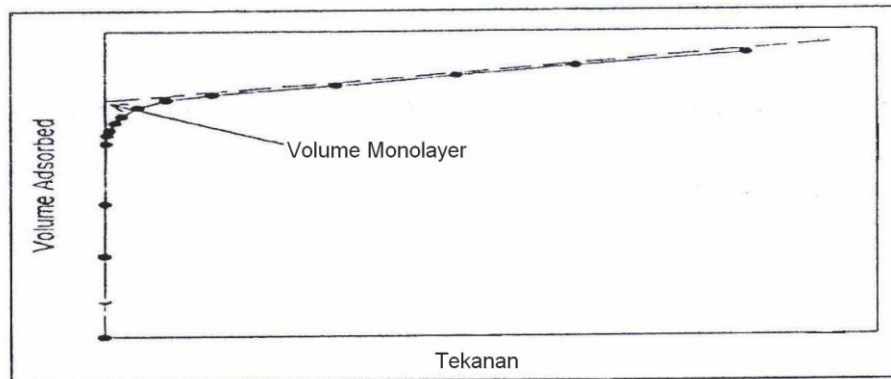
Dibandingkan dengan panjang gelombang sinar ultraviolet dan tampak, panjang gelombang infra merah lebih panjang dan dengan demikian energinya lebih rendah. Energi sinar infra merah akan berkaitan dengan energi vibrasi molekul. Molekul akan dieksitasi sesuai dengan panjang gelombang yang diserapnya. Vibrasi ulur dan tekuk adalah cara vibrasi yang dapat dieksitasi oleh sinar dengan bilangan gelombang (jumlah gelombang persatuan panjang) dalam rentang 1200-400 cm^{-1}

(Takeuchi, Y., 2006). Hasil spektra FT-IR dapat memperlihatkan adanya gugus fungsi yang terkandung dalam sampel yang ditunjukkan dengan bilangan gelombang serapan yang khas di daerah tertentu..

2.4.6 Luas Permukaan dan Ukuran Pori

Metode yang sering digunakan dalam pengukuran luas permukaan suatu padatan berpori adalah metode *Brunauer Emmet and Teller* (BET). BET juga dapat digunakan untuk menentukan ukuran dan volume pori suatu padatan berpori. Dasar pengukuran BET adalah fisisorpsi gas N_2 pada permukaan padatan berpori. Penentuan luas permukaan padatan total dilakukan melalui penentuan banyaknya gas yang diperlukan untuk menutup seluruh permukaan padatan (Satterfield, C. N., 1991 dan Gates, B.C., 1992).

Pada prosedur BET, sampel yang akan dianalisis diletakkan dalam tabung bervolume tertentu dan dipanaskan pada tekanan di atas 1 atm. Tempat sampel didinginkan dalam nitrogen cair kemudian sejumlah gas N_2 yang diketahui jumlahnya dimasukkan ke tempat tersebut. Apabila kesetimbangan tercapai, maka tekanan diukur, dan diketahui volume sistem, suhu serta nitrogen yang ditambahkan setiap saat. Perbedaan antara tekanan hasil perhitungan dan tekanan yang diperoleh dari pengukuran tiap titik, maka jumlah adsorpsi nitrogen dapat dihitung. Plot yang baik dalam pengukuran tekanan terhadap volume dapat dilihat pada **Gambar 2.12** berikut ini (Satterfield, C. N., 1991 dan Gates, B.C., 1992).



Gambar 2.12. Contoh plot BET monolayer untuk penentuan luas permukaan

(Sumber: Satterfield, C. N., 1991 dan Gates, B.C., 1992)

Dengan mengekstrapolasi kurva dan menerapkan persamaan BET, maka luas permukaan dapat ditentukan (Satterfield, C. N., 1991 dan Gates, B.C., 1992):

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{(C-1)}{V_m C} \times \frac{P}{P_0}$$

Dimana P = Tekanan

V_{ads} = Volume gas yang diadsorpsi pada tekanan P

P_0 = Tekanan jenuh (200-400 torr)

V_m = Volume yang diadsorpsi pada lapisan monolayer

C = Konstanta BET

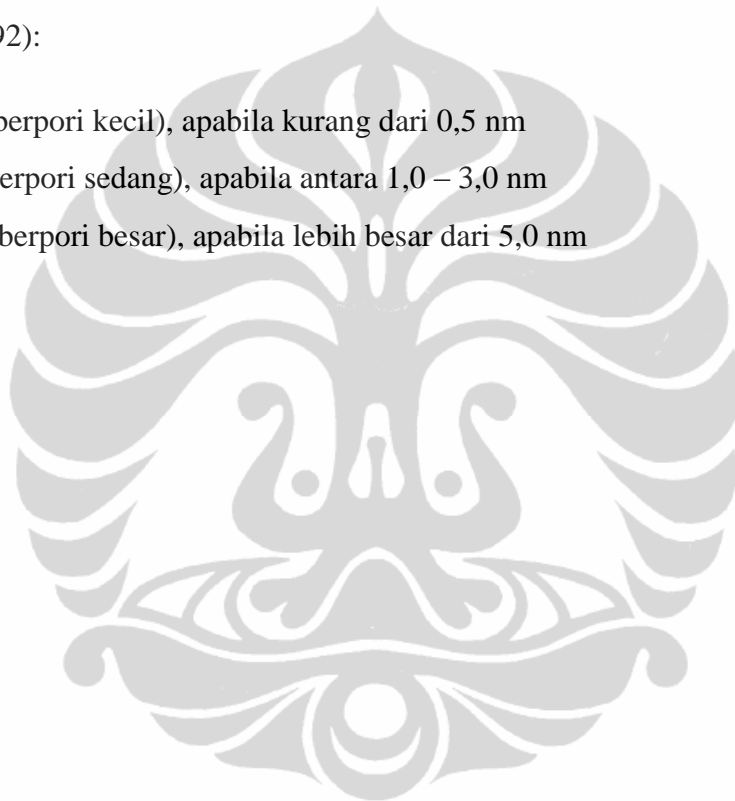
Grafik yang diperoleh dengan $P/V(P_0 - P)$ sebagai sumbu y dan P/P_0 sebagai sumbu x akan menghasilkan garis lurus, sehingga *slope* serta *intercept* persamaan garis tersebut dapat digunakan untuk menghitung nilai V_m dan C (Satterfield, C. N., 1991 dan Gates, B.C., 1992).

Luas permukaan katalis dapat dibagi menjadi beberapa kriteria, yaitu (Satterfield, C. N., 1991 dan Gates, B.C., 1992):

- Rendah (*low surface area*), apabila kurang dari $10 \text{ m}^2/\text{g}$
- Sedang (*moderate surface area*), apabila antara $50 - 100 \text{ m}^2/\text{g}$
- Tinggi (*high surface area*), apabila antara $200 - 500 \text{ m}^2/\text{g}$
- Sangat tinggi (*very high surface area*), apabila lebih besar dari $800 \text{ m}^2/\text{g}$

Distribusi kelompok pori dikelompokkan sebagai berikut (Satterfield, C. N., 1991 dan Gates, B.C., 1992):

- Mikropori (berpori kecil), apabila kurang dari $0,5 \text{ nm}$
- Mesopori (berpori sedang), apabila antara $1,0 - 3,0 \text{ nm}$
- Makropori (berpori besar), apabila lebih besar dari $5,0 \text{ nm}$



BAB III

METODOLOGI PENELITIAN

Proses preparasi titania *nanoporous* dilakukan dengan dua tahap. Tahap pertama adalah pembentukan *core-shell* dengan mereaksikan prekursor dengan larutan aseton beramonia (NH_3 /aseton). Tahap kedua adalah penghilangan *core* untuk membentuk pori dengan cara ekstraksi pelarut maupun kalsinasi secara langsung.

Pada tahap pembentukan *core-shell*, dilakukan variasi rasio mol TiCl_4 /aseton terhadap mol NH_3 /aseton sebesar 1:400, 2:400 dan 3:400. Selain itu, dilakukan variasi jenis prekursor, yakni prekursor TiCl_4 dan prekursor TTIP.

Pada tahap penghilangan *core*, dilakukan variasi ekstraksi pelarut yakni tanpa dilakukan ekstraksi pelarut dan dengan dilakukan ekstraksi pelarut. Selain itu, dilakukan variasi kalsinasi, yakni tanpa dilakukan kalsinasi dan dengan dilakukan kalsinasi.

Titania hasil sintesis yang didapatkan, dilakukan karakterisasi. Karakterisasi yang dilakukan meliputi suhu transformasi kristal, energi celah pita, jenis dan ukuran kristal, morfologi, komposisi unsur, ukuran partikel, spektra FT-IR, luas permukaan dan ukuran pori.

3.1 Peralatan dan Bahan

3.1.1 Peralatan

Pada penelitian ini, peralatan yang digunakan untuk analisis antara lain:

1. *Thermogravimetric analysis* (TGA) dilakukan dengan SETARAN TAG24 dibawah aliran gas Nitrogen, dalam crucible alumina dan detektor DTG 60,
2. Difraktometer sinar-X (XRD) PHILIPS PW 1710 dengan radiasi Cu K
3. Brunauer-Emmett-Teller (BET) Quatachrome version 3.12,

4. SEM-EDX JEOL-JSM 6510 LV *low vacuum* untuk karakterisasi film titania,
5. Spektrofotometer UV-Vis Shimadzu 2450 yang dilengkapi *Diffuse Reflectance Cell* dan menggunakan *software* UV Probe,
6. Spektrofotometri Infra Merah Shimadzu IR Prestige-21 yang dilengkapi dengan *Diffuse Reflectance Cell* dan menggunakan *software* IR solution 1.30,

Peralatan pendukung lainnya adalah neraca analitik, *water bath* dan alat-alat gelas di laboratorium.

3.1.2 Bahan

Bahan yang digunakan antara lain TiCl_4 , TTIP, NH_4Cl , NaOH, HCl, aseton, metanol, akuabides, gelas, dan lem kaca silane.

3.2 Prosedur Perlakuan

3.2.1 Preparasi larutan NH_3 /aseton

Larutan NH_3 /aseton disiapkan dengan mengadsorpsi gas NH_3 ke dalam larutan aseton (gas yang dihasilkan dari pemanasan campuran NH_4Cl and NaOH). Proses pemanasan dilakukan pada suhu $70\text{-}80^\circ\text{C}$, dimaksudkan agar meminimalisir jumlah H_2O dan meningkatkan jumlah gas NH_3 yang masuk ke dalam larutan aseton. Kadar kandungan air juga dikurangi dengan penambahan natrium sulfat ke dalam larutan NH_3 /aseton. Konsentrasi NH_3 dibuat menjadi $1,02\text{ mol/L}$, yang distandarisasi dengan larutan HCl standar. Setelah itu, larutan induk dilarutkan

hingga 0,1 mol/L. Proses pembuatan larutan NH_3 /aseton dengan menggunakan pipa U, dapat terlihat dari **Gambar 3.1** berikut.



Gambar 3.1. Proses pembuatan larutan NH_3 /aseton

3.2.2 Preparasi Titania *Nanoporous*

Preparasi titania *nanoporous* dilakukan dengan menggunakan kondisi pada penelitian sebelumnya. Pada penelitian sebelumnya, Hui, Z., et al (2009) menggunakan formula titania digunakan rasio mol TiCl_4 terhadap NH_3 sebesar 1:400. Proses pembentukan *core-shell* dilakukan dengan pengadukan selama 1 jam dengan kecepatan pengadukan yang cepat dan pengeringan dalam oven selama 1 jam pada suhu 100°C . Proses penghilangan *core* dilakukan baik dengan cara ekstraksi terlebih dahulu sebelum dikalsinasi maupun tanpa didahului ekstraksi sebelum dikalsinasi. Suhu kalsinasi yang digunakan sebesar 366°C dan 500°C .

Pada penelitian ini, dilakukan variasi rasio mol TiCl_4 /aseton terhadap mol NH_3 /aseton sebesar 1:400, 2:400 dan 3:400. Suhu kalsinasi yang digunakan sebesar 500°C , yang dipilih melalui pengamatan suhu transformasi kristal pada data TGA. Proses pembentukan *core-shell* dilakukan dengan pengadukan selama 1 jam dengan kecepatan pengadukan yang cepat dan pengeringan dalam oven selama 1 jam pada

suhu 100⁰C. Prekursor yang digunakan dalam preparasi titania tidak hanya memakai TiCl₄ tapi juga memakai TTIP. Proses penghilangan *core* juga dilakukan baik dengan cara ekstraksi terlebih dahulu sebelum dikalsinasi maupun tanpa didahului ekstraksi sebelum dikalsinasi.

3.2.3 Prosedur Preparasi Titania *Nanoporous*

Prosedur kerja preparasi titania nanoporous dilakukan dengan dua tahap, yakni pembentukan *core-shell* dan penghilangan *core*.

Tahap pertama yaitu pembentukan *core-shell*. Prekursor dilarutkan dalam larutan aseton. Selanjutnya, larutan prekursor direaksikan dengan larutan NH₃/aseton. Penambahan larutan prekursor dilakukan secara perlahan-lahan ke dalam larutan NH₃/aseton disertai dengan pengadukan yang cepat (± 500 rpm). Setelah dilakukan pengadukan selama 1 jam, selanjutnya larutan diuapkan pelarut aseton di *waterbath* pada suhu 80⁰C selama 3 jam. Dengan adanya proses pengeringan dengan suhu 100⁰C selama 1 jam, pelarut H₂O dapat dihilangkan dan menghasilkan sampel *core-shell* (CS).

Tahap kedua yaitu penghilangan *core* dari sistem *core-shell*. Proses penghilangan *core* dilakukan baik dengan cara penggunaan proses ekstraksi pelarut sebelum dilakukan kalsinasi maupun tanpa penggunaan proses ekstraksi pelarut sebelum dilakukan kalsinasi. Untuk menentukan suhu kalsinasi, sampel CS baik yang telah diekstraksi maupun tanpa diekstraksi dilakukan karakterisasi TGA-DTA nya.

3.2.4 Variasi Ekstraksi pada Preparasi Titania *Nanoporous*

Pada preparasi titania *nanoporous*, dilakukan variasi ekstraksi yakni tanpa dilakukan ekstraksi pelarut dan dengan dilakukan ekstraksi pelarut sebelum dilakukan kalsinasi.

3.2.4.1 Preparasi Titania *Nanoporous* tanpa Ekstraksi

Pada saat pembuatan titania *nanoporous*, prekursor baik TiCl_4 maupun TTIP direaksikan dengan larutan NH_3 /aseton dengan rasio mol 1:400. Setelah dilakukan pengadukan selama 1 jam, selanjutnya larutan dihilangkan pelarutnya di *waterbath* dan di oven. Setelah sampel CS dikeringkan di dalam oven pada suhu 100°C selama 1 jam, selanjutnya sampel CS dikalsinasi pada suhu 500°C selama 3 jam tanpa didahului oleh proses ekstraksi pelarut.

3.2.4.2 Preparasi Titania *Nanoporous* dengan Ekstraksi Pelarut

Pada saat pembuatan titania *nanoporous*, prekursor baik TiCl_4 maupun TTIP direaksikan dengan larutan NH_3 /aseton dengan rasio mol 1:400. Setelah dilakukan pengadukan selama 1 jam, selanjutnya larutan dihilangkan pelarutnya di *waterbath* dan di oven. Setelah sampel CS dikeringkan di dalam oven pada suhu 100°C selama 1 jam, sampel dilakukan ekstraksi dengan pelarut metanol yang kemudian dikalsinasi pada suhu 500°C .

3.2.5 Variasi Kalsinasi pada Preparasi Titania *Nanoporous*

3.2.5.1 Preparasi Titania *Nanoporous* tanpa Kalsinasi

Preparasi titania *nanoporous* dilakukan dengan menggunakan rasio mol prekursor TiCl_4 /aseton dan NH_3 /aseton sebesar 1:400. Setelah dilakukan pencampuran, pelarut dihilangkan di dalam *waterbath* dan oven.

3.2.5.2 Preparasi Titania *Nanoporous* dengan Kalsinasi

Preparasi titania *nanoporous* dilakukan dengan menggunakan rasio mol prekursor TiCl_4 /aseton dan NH_3 /aseton sebesar 1:400. Setelah pelarut dihilangkan di dalam *waterbath* dan oven, selanjutnya sebagian sampel CS dikalsinasi.

3.2.6 Variasi Jenis Prekursor pada Preparasi Titania *Nanoporous*

Pada penelitian ini, digunakan prekursor yang berbeda yakni prekursor titanium tetraklorida (TiCl_4) dan titanium isopropooksida (TTIP). Hal ini dilakukan untuk melihat pengaruh jenis prekursor yang berbeda terhadap karakter titania yang dihasilkan.

3.2.6.1 Penggunaan Prekursor TiCl_4 pada Preparasi Titania *Nanoporous*

Pada saat preparasi titania *nanoporous*, prekursor TiCl_4 yang sebelumnya telah dilarutkan di dalam aseton, direaksikan dengan NH_3 /aseton dengan rasio mol 1:400. Proses pencampuran prekursor TiCl_4 dengan NH_3 /aseton disertai pengadukan dengan kecepatan ± 500 rpm. Setelah itu, dilakukan penguapan pelarut di dalam *waterbath* pada suhu 80°C selama 3 jam dan selanjutnya dikeringkan di dalam oven pada suhu 100°C selama 1 jam. Selanjutnya, sebagian sampel CS diekstraksi dengan metanol dan sebagian sampel CS tidak dilakukan ekstraksi sebelum dilakukan kalsinasi.

3.2.6.2 Penggunaan Prekursor TTIP pada Preparasi Titania *Nanoporous*

Dalam preparasi titania *nanoporous*, prekursor TTIP yang sebelumnya telah dilarutkan di dalam aseton, direaksikan dengan NH_3 /aseton dengan rasio mol 1:400. Proses pencampuran prekursor TTIP dengan NH_3 /aseton disertai pengadukan dengan kecepatan ± 500 rpm. Setelah itu, dilakukan penguapan pelarut di dalam *waterbath*

pada suhu 80⁰C selama 3 jam dan selanjutnya dikeringkan di dalam oven pada suhu 100⁰C selama 1 jam. Selanjutnya, sebagian sampel CS diekstraksi dengan metanol dan sebagian sampel CS tidak dilakukan ekstraksi sebelum dilakukan kalsinasi.

3.2.7 Variasi Rasio Mol Prekursor TiCl₄/Aseton terhadap NH₃/Aseton pada Preparasi Titania Nanoporous

Pembuatan titania *nanoporous* dilakukan dengan variasi rasio mol prekursor TiCl₄/aseton terhadap NH₃/aseton sebesar 1:400, 2:400 dan 3:400. Dalam mereaksikan prekursor TiCl₄/aseton dengan NH₃/aseton, dilakukan pengadukan dengan kecepatan pengadukan ±500 rpm selama 1 jam. Setelah itu dilakukan pengadukan, selanjutnya diletakkan di *waterbath* pada suhu 80⁰C selama 3 jam. Setelah itu, proses pengeringan dilakukan di dalam oven selama 1 jam pada suhu 100⁰C. Proses penghilangan *core* dilakukan baik dengan atau tanpa ekstraksi yang dilanjutkan dengan kalsinasi.

3.2.8 Karakteristik Katalis Titania

3.2.8.1 Karakterisasi TGA

Titania dianalisis dengan *Thermogravimetric analysis* (TGA) untuk mengetahui perubahan yang terjadi selama pemanasan dan pengurangan massa titania akibat pemanasan. Sampel dipanaskan dengan kecepatan 10⁰C/menit dari suhu ruang hingga 550⁰C/menit.

3.2.8.2 Spektrometri DRS UV-Vis

Sebelum dilakukan pengukuran Spektrometri DRS UV-Vis, sampel titania dihaluskan terlebih dahulu. Awalnya, panjang gelombang diatur dari 200-800 nm. Dua buah sampel referensi dimasukkan ke dalam *Diffuse Reflectant Spectroscopy* UV-Vis dan ditekan tombol *baseline*. Kemudian, salah satu sampel referensi diganti dengan sampel titania yang akan diukur. Kurva reflaktan akan terlihat setelah tombol *start* ditekan.

3.2.8.3 Karakterisasi Difraksi Sinar-X

Sampel berupa bubuk dimasukkan ke dalam plate. Kemudian, diberikan sinar X dengan sudut 2θ (*low angle* 2θ berkisar 0 hingga 10 derajat sedangkan *wide angle* 2θ berkisar 20 hingga 80 derajat) dan menghasilkan intensitas tertentu.

3.2.8.4 Karakterisasi SEM-EDX

Sampel padatan titania sebanyak 3 mg didispersikan ke dalam 3 mL aseton kemudian dilakukan ultrasonikasi selama 15 menit. Setelah proses ultrasonikasi selesai, sebanyak 1 tetes ($\pm 0,05$ mL) suspensi titania diteteskan ke permukaan kaca preparat yang telah bersih. Kemudian, dilakukan proses pengeringan di dalam udara terbuka selama ± 2 jam.

3.2.8.5 Karakterisasi BET

Sampel didispersikan pada etanol absolut dengan ultrasonikasi, ditetaskan dan kemudian dikeringkan pada cetakan tembaga yang didukung dengan film karbon tipis. Luas area spesifik dan porositas diukur dengan menggunakan instrumen analisis adsorpsi gas Quantachrome NOVA1000. Sebelum pengukuran, sampel divakum selama 4 jam pada temperatur 200⁰C, dengan pengecualian sample M pada temperatur 120⁰C. Luas permukaan didapatkan dengan metode Brunauer-Emmett-Teller (BET) sedangkan distribusi ukuran pori dihitung dari adsorpsi isotherm dengan model Barret-Joyner-Halenda (BJH).

3.2.8.6 Spektrometri DRS FT-IR

Pada Spektrometri DRS FT-IR, pengukuran sampel padatan menggunakan serbuk KBr. Sekitar 0,5 – 1 gram sampel titania digerus sampai halus. Sebanyak 5% sampel titania dicampurkan dengan serbuk KBr, kemudian diletakkan dalam *pan*. Serbuk KBr sebagai blanko diletakkan dalam *pan*, ditempatkan pada ruang pengukuran. Pengukuran blanko KBr dilakukan secara otomatis, kisaran panjang gelombang diatur mulai 500 nm sampai 4000 nm. Kemudian, pengukuran sampel titania dapat dilakukan.

3.2.9 Immobilisasi Titania

Gelas (diameter dalam 2,5 cm dan tinggi 4 cm) dibersihkan dengan sabun, dibilas dengan akuades, ditiriskan dan dikeringkan. Bagian dalam gelas dilapisi oleh titania yang telah terdispersi di dalam methanol. Sebanyak satu gram titania hasil sintesis didispersikan di dalam 100 mL metanol p.a. Suspensi titania tersebut

kemudian diultrasonifikasi selama 1 jam agar menghasilkan suspensi yang baik. Gelas dicelupkan ke dalam suspensi titania dengan kecepatan tarik 1 cm per detik. Setelah diimmobilisasi, gelas di panaskan dalam oven pada suhu 100⁰C selama 30 menit dan kemudian dikalsinasi selama 2 jam pada suhu 400⁰C. Proses pelapisan diulang hingga 20 kali.

3.2.10 Evaluasi Aktivitas Titania Hasil Sintesis dalam Degradasi *Methylene Blue*

Untuk mengetahui panjang gelombang maksimum *methylene blue*, perlu dibuat kurva larutan standar. Kurva ini dibuat melalui variasi konsentrasi *methylene blue* yakni sebesar 0,5 ppm, 1 ppm, 2 ppm, 5 ppm, dan 10 ppm. Panjang gelombang yang dihasilkan, digunakan sebagai panjang gelombang yang nilai absorbansinya digunakan untuk perhitungan persentase degradasi *methylene blue*.

Proses degradasi *methylene blue* dilakukan dengan cara menempatkan *methylene blue* pada bagian dalam gelas dan diletakkan dalam reaktor fotokatalitik. *Bubling* dilakukan di dalam gelas agar larutan menjadi homogen. Pengukuran degradasi dilakukan dengan memipet 10 mL larutan *methylene blue* 10 ppm untuk diukur absorbansinya setiap selang waktu 2 menit selama 1 jam pada tiga kondisi yang berbeda, yaitu:

Kontrol: *Methylene blue* tanpa TiO₂, *Methylene blue* tanpa TiO₂,

Fotolisis : *Methylene blue* tanpa TiO₂, lampu UV *black light* menyala,

Katalisis : *Methylene blue* dengan TiO₂, lampu UV *black light* tidak menyala,

Fotokatalisis : *Methylene blue* dengan TiO₂, lampu UV *black light* menyala.

BAB IV

HASIL DAN PEMBAHASAN

Pada penelitian ini dilakukan investigasi terhadap proses yang berlangsung selama preparasi titania *nanoporous*. Pada penelitian sebelumnya, Hui, Z., et al (2009) melakukan preparasi titania dengan menggunakan rasio mol TiCl_4 /aseton terhadap NH_3 /aseton sebesar 1:400 yang dilakukan baik dengan atau tanpa ekstraksi sebelum dilakukan kalsinasi. Suhu kalsinasi yang digunakan untuk sampel *core-shell* (CS) yang tidak diekstraksi sebesar 500°C sedangkan sampel CS yang diekstraksi terlebih dahulu sebesar 366°C . Sampel CS yang dikalsinasi pada suhu 500°C tanpa didahului ekstraksi dapat membentuk titania *mesoporous*, sedangkan sampel CS yang diekstraksi dengan metanol terlebih dahulu sebelum dikalsinasi pada suhu 366°C dapat membentuk titania *hollowsphere*. Hasil titania *mesoporous* yang dihasilkan digunakan untuk mendegradasi *methyl orange*.

Penelitian ini dilakukan pengamatan terhadap pengaruh dengan atau tanpa adanya ekstraksi pelarut, pengaruh dengan atau tanpa adanya kalsinasi, pengaruh prekursor TiCl_4 dan TTIP serta pengaruh rasio mol TiCl_4 terhadap NH_3 pada karakter titania hasil sintesis. Variasi rasio mol TiCl_4 /aseton terhadap NH_3 /aseton yang digunakan sebesar 1:400, 2:400 dan 3:400. Evaluasi aktivitas dari titania hasil sintesis dilakukan dengan menguji kemampuan degradasinya terhadap senyawa *methylene blue*.

Hasil yang diharapkan dari preparasi ini adalah titania yang berupa padatan putih, seperti yang terlihat pada **Gambar 4.1**.



Gambar 4.1. Titania hasil sintesis

Karakterisasi yang dilakukan pada titania hasil sintesis terdiri dari suhu transformasi kristal, energi celah pita, jenis dan ukuran kristal, morfologi, komposisi unsur, ukuran partikel, spektra FT-IR, luas permukaan dan ukuran pori. Penamaan titania hasil sintesis dapat terlihat pada **Tabel 4.1**, sedangkan data umum titania hasil sintesis dapat terlihat pada **Tabel 4.2** dan **Tabel 4.3**.

Tabel 4.1. Penamaan titania hasil sintesis

Jenis Prekursor	Rasio Mol Prekursor : NH ₃	Ekstraksi	Kalsinasi	Simbol Formula
TiCl ₄	1:400	√	-	DS-1
		-	-	DS-2
		√	√	DS-3
		-	√	DS-4
	2:400	√	-	DS-5
		-	-	DS-6
		√	√	DS-7

	3:400	-	√	DS-8
		√	-	DS-9
		-	-	DS-10
		√	√	DS-11
		-	√	DS-12
TTIP	1:400	√	-	DS-13
		-	-	DS-14
		√	√	DS-15
		-	√	DS-16

Keterangan: (√) : dilakukan

Tabel 4.2. Data umum titania hasil sintesis

Simbol Formula	Energi Celah (eV)	Ukuran Kristalit (nm)	Faksi Berat			Ukuran Partikel Rata-rata (nm)
			Anatase	Rutile	Brookite	
DS-1	-	3	1	0	0	-
DS-2	-	2	0,599	0,157	0,244	-
DS-3	3,32	12	0,612	0,104	0,284	69,9
DS04	3,06	14	0,773	0,054	0,173	62,4
DS-5	-	2	1	0	0	-
DS-6	-	3	0,556	0,174	0,270	-
DS-7	3,22	14	0,737	0,070	0,193	-
DS-8	3,28	14	0,871	0,039	0,09	-
DS-9	-	3	0,786	0,214	0	-
DS-10	-	3	1	0	0	-
DS-11	3,24	15	0,708	0,063	0,229	-

DS-12	3,21	16	0,653	0,085	0,262	-
DS-13	-	3	-	-	-	-
DS-14	-	3	0,687	0,313	0	
DS-15	3,12	8	0,968	0,032	0	62,2
DS-16	3,12	14	0,888	0,112	0	71,8

Tabel 4.3. Data umum titania hasil sintesis

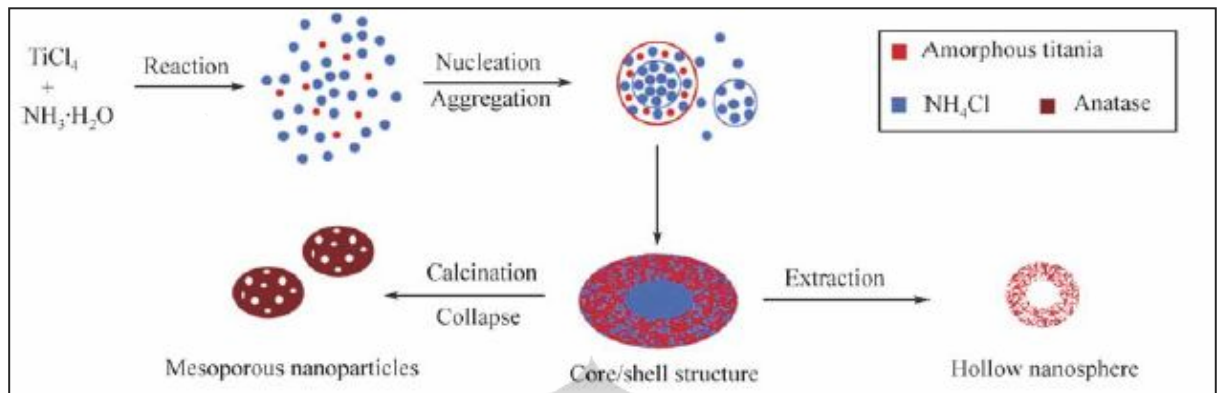
Simbol Formula	Rasio Ti:O	Luas Permukaan (m²/g)	Total Volume Pori (cc/g)	Radius Pori Rata-rata (nm)	Persentase Degradasi (%)
DS-1	-	-	-	-	-
DS-2	-	-	-	-	-
DS-3	0,0665	28,015	0,1218	8,693	12,71
DS-4	0,2623	33,802	0,1217	7,199	35,67
DS-5	-	-	-	-	-
DS-6	-	-	-	-	-
DS-7	-	-	-	-	-
DS-8	-	-	-	-	-
DS-9	-	-	-	-	-
DS-10	-	-	-	-	-
DS-11	-	-	-	-	-
DS-12	-	-	-	-	-

DS-13	-	-	-	-	-
DS-14	-	-	-	-	-
DS-15	0,2130	-	-	-	56,44
DS-16	0,5249	-	-	-	4,49

Penjelasan dari data umum titania hasil sintesis (**Tabel 4.2** dan **Tabel 4.3**) dibahas berdasarkan variasi rasio mol TiCl_4 /aseton terhadap NH_3 /aseton, variasi jenis prekursor, variasi ekstraksi pelarut dan variasi kalsinasi. Variasi ekstraksi pelarut menggunakan perbandingan hasil karakterisasi terhadap formula titania DS-3 dan DS-4. Variasi kalsinasi menggunakan perbandingan hasil karakterisasi terhadap formula titania DS-2 dan DS-4. Variasi jenis prekursor menggunakan perbandingan hasil karakterisasi terhadap formula titania DS-4 dan DS-16. Sementara itu, variasi rasio mol TiCl_4 /aseton terhadap NH_3 /aseton menggunakan perbandingan hasil karakterisasi terhadap formula titania DS-4, DS-8 dan DS-12.

4.1 Proses Terbentuknya Titania *Nanoporous*

Pada penelitian ini, preparasi titania *nanoporous* dilakukan melalui pembentukan *core-shell* yang terjadi akibat adanya reaksi antara prekursor dan NH_3 dalam media aseton. Pada penelitian sebelumnya, Hui, Z., et al (2009) menggunakan prekursor TiCl_4 untuk menghasilkan katalis titania *mesoporous* yang dilakukan melalui proses ekstraksi sebelum dilakukan kalsinasi, sedangkan titania *hollowsphere* yang dilakukan tanpa melalui proses ekstraksi dan langsung dikalsinasi. Secara hierarki, skema mekanisme sintesis struktur nano titania *mesoporous* dapat terlihat dari **Gambar 4.2**.



Gambar 4.2. Skema mekanisme sintesis nanostruktur titania *mesoporous* dan *hollowsphere* secara hierarki

(Sumber: Hui, Z., Deqian, L., GaoSong, S., ZhongYong, Y., 2009)

4.2 Reaksi Terbentuknya Titania *Nanoporous*

Reaksi terbentuknya titania *nanoporous* terdiri atas proses pembentukan *core-shell* dan proses penghilangan *core*. Perbedaan jenis prekursor akan memberikan reaksi terbentuknya *core-shell* yang berbeda pula.

4.2.1 Reaksi Pembentukan Titania *Nanoporous* dengan Menggunakan Prekursor TiCl_4

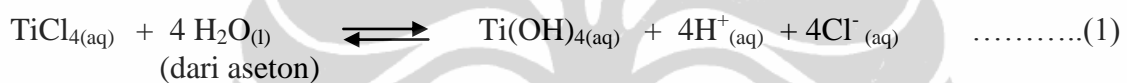
Reaksi terbentuknya *nanoporous* terdiri dari dua tahap, yakni tahap pembentukan *core-shell* dan tahap penghilangan *core*.

Pembentukan *core-shell* dimulai dari proses pencampuran TiCl_4 /aseton dengan NH_3 /aseton. Sebelum larutan prekursor TiCl_4 dicampurkan dengan larutan NH_3 /aseton, larutan prekursor dilarutkan ke dalam aseton terlebih dahulu. Penambahan aseton ke dalam zat prekursor ini dimaksudkan agar mencegah prekursor berinteraksi langsung dengan udara sekitar yang banyak mengandung H_2O . Jumlah mol H_2O yang berlebih pada reaksi prekursor dengan NH_3 akan mempercepat laju

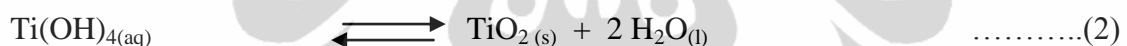
hidrolisis. Selain itu, kontak langsung antara prekursor dengan udara sekitar dapat merusak prekursor karena bisa langsung terhidrolisis akibat banyaknya kandungan uap air di dalam udara. Dengan demikian, laju hidrolisis diatur seminimal mungkin agar proses pembentukan *network* Ti-O dapat berlangsung sempurna, seperti yang terlihat pada **persamaan 1**.

Proses pencampuran TiCl₄/aseton dengan NH₃/aseton mengakibatkan reaksi hidrolisis dan kondensasi secara berkesinambungan. Reaksi hidrolisis dan kondensasi pada reaksi prekursor TiCl₄ dalam media aseton dapat terlihat pada **persamaan 1** dan **persamaan 2** berikut ini.

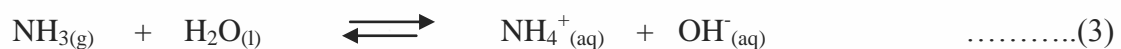
Reaksi Hidrolisis



Reaksi Kondensasi

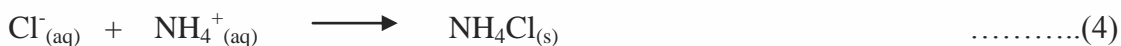


Adanya kandungan H₂O dalam aseton, memungkinkan terjadinya reaksi dalam larutan NH₃ yang berada pada media aseton. NH₃ dan H₂O akan mengalami ionisasi sebagai berikut.



NH₃ merupakan basa lemah yang sedikit terionisasi di dalam H₂O. Sebagian besar ammonia dalam H₂O masih dalam bentuk tidak terionisasi dan sebagian lagi terionisasi menjadi NH₄⁺ dan OH⁻. Hal ini dapat terlihat pada reaksi yang bersifat *reversible*. Jumlah NH₃ dapat terionisasi dalam media H₂O hanya sekitar 1%. Sifat kelarutan NH₃ yang terbatas dalam H₂O inilah yang menyebabkan penggunaan rasio mol NH₃/aseton yang jauh lebih besar dari pada TiCl₄/aseton.

Ion Cl^- yang berasal dari hasil reaksi TiCl_4 dengan H_2O dalam media aseton, akan bereaksi dengan ion NH_4^+ yang berasal dari hasil reaksi antara NH_3 dengan H_2O dalam media aseton sebagai berikut.



Senyawa NH_4Cl yang mengalami agregasi, akan membentuk *core*. Selanjutnya, *core* ini akan diselimuti *shell* yang terdiri dari campuran senyawa TiO_2 dan NH_4Cl . Struktur hierarki sistem *core-shell* dapat terlihat pada **Gambar 4.2**.

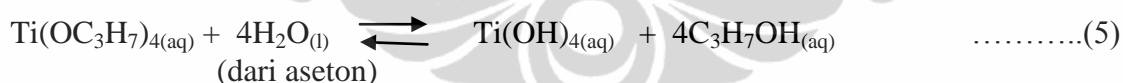
Persamaan 1 dan **persamaan 2** memperlihatkan reaksi hidrolisis dan reaksi kondensasi yang terjadi dari prekursor titanium tetraklorida. Reaksi hidrolisis akan mengarah ke pembentukan *original nuclei* dari titanium dioksida, sedangkan reaksi kondensasi mengarah ke pembentukan sistem *network original nuclei* (Kumar et al., 1999). Menurut Zhang et al (2000), kesetimbangan antara reaksi hidrolisis (tahap nukleasi) dan reaksi kondensasi (tahap pertumbuhan) membentuk partikel TiO_2 yang kemungkinan menghasilkan fasa rutil. Setelah netralisasi oleh larutan amoniak, kesetimbangan antara hidrolisis dan kondensasi akan pecah dan reaksi hidrolisis kemungkinan akan meningkatkan pembentukan fasa anatase (Zhang et al., 2000). Menurut Tang et al (2002), pembentukan TiO_2 anatase dan rutil ditentukan oleh reaksi hidrolisis dan kondensasi. Jika reaksi kondensasi dimulai sebelum reaksi hidrolisis selesai, TiO_2 amorf dan anatase akan terbentuk. Selain itu, kondisi netral atau basa, reaksi kondensasi dimulai sebelum reaksi hidrolisis selesai, sedangkan kondisi asam akan meningkatkan reaksi hidrolisis dan mengurangi kondensasi (Tang et al., 2002).

Tahap penghilangan *core* NH_4Cl dilakukan untuk membentuk pori-pori pada titania hasil sintesis. Proses ini dapat dilakukan baik dengan cara ekstraksi pelarut yang kemudian dikalsinasi maupun kalsinasi secara langsung.

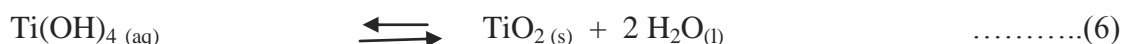
4.2.2 Reaksi Pembentukan Titania *Nanoporous* dengan Menggunakan Prekursor TTIP

Reaksi pembentukan titania *nanoporous* dengan prekursor TTIP memiliki tahap hampir sama dengan mekanisme pembentukan titania *nanoporous* dengan prekursor TiCl_4 . Reaksinya terdiri dari pembentukan *core-shell* dan penghilangan *core*. Perbedaan antara reaksi pembentukan titania dari prekursor TTIP dan TiCl_4 adalah proses pembentukan *core*. Prekursor TiCl_4 menghasilkan *core* NH_4Cl sedangkan prekursor TTIP menghasilkan *core* NH_4OH . Reaksi hidrolisis dan kondensasi dari reaksi prekursor TTIP mengalami perbedaan dibandingkan reaksi hidrolisis dan kondensasi dari prekursor TiCl_4 . Reaksi hidrolisis dan kondensasi dari prekursor TiCl_4 menghasilkan ion Cl^- yang berperan dalam pembentukan *core* NH_4Cl , sedangkan reaksi hidrolisis dan kondensasi dari reaksi prekursor TTIP tidak menghasilkan ion Cl^- . Oleh karena itu, penggunaan prekursor TTIP menghasilkan *core* NH_4OH yang berasal dari reaksi ammonia dalam H_2O . Reaksi hidrolisis dan kondensasi pada reaksi prekursor TTIP dapat terlihat pada **persamaan 5** dan **persamaan 6**.

Reaksi Hidrolisis



Reaksi Kondensasi



Tahap penghilangan *core* NH_4OH dilakukan sama seperti penghilangan *core* NH_4Cl . Proses ini dapat dilakukan baik dengan cara ekstraksi pelarut yang kemudian dikalsinasi maupun dikalsinasi secara langsung.

4.3 Pengaruh pH dalam Pembentukan Titania *Nanoporous*

Dalam penelitian ini, reaksi antara TiCl_4 /aseton dengan NH_3 /aseton merupakan reaksi yang berada pada suasana asam, sedangkan reaksi antara TTIP/aseton dengan NH_3 /aseton merupakan reaksi yang berada pada suasana netral. Hal ini terlihat pada pH yang diukur pada **Tabel 4.4** berikut.

Tabel 4.4. Kondisi pH larutan pada setiap reaksi

Jenis Larutan	pH			
	$\text{TiCl}_4:\text{NH}_3$ (1:400)	$\text{TiCl}_4:\text{NH}_3$ (2:400)	$\text{TiCl}_4:\text{NH}_3$ (3:400)	TTIP: NH_3 (1:400)
Prekursor	1	1	1	6
Prekursor /Aseton	1	0	0	6
NH_3 /Aseton	9	9	9	9
Prekursor /Aseton + NH_3 /Aseton	0-1	0	0	7-8

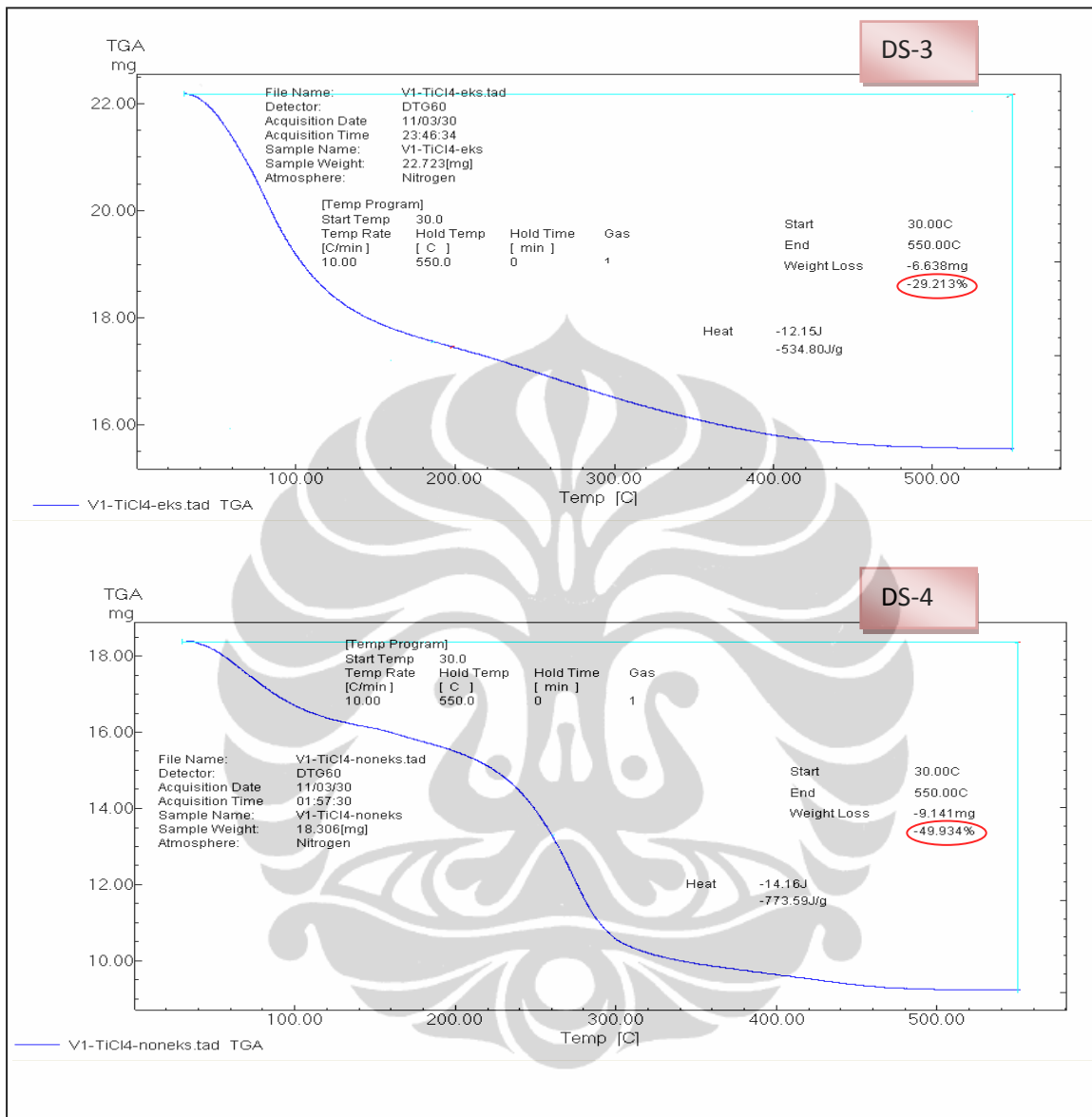
Menurut Casaignon, S., et al., reaksi hidrolisis TiCl_4 dengan suasana pH dibawah 1 akan memicu terbentuk campuran fasa anatase dan rutil, anatase murni pada suasana $1 < \text{pH} < 6$, dan prekursor titanate pada suasana $\text{pH} > 6$ (Casaignon, S., et al., 2007). **Tabel 4.4** memperlihatkan bahwa selama reaksi antara prekursor TiCl_4 dengan NH_3 /aseton berada pada suasana asam. Hal ini dapat membantu proses hidrolisis dan menginisiasi terbentuknya *seed* fasa kristalin. Berbeda halnya dengan reaksi antara prekursor TTIP dengan NH_3 yang berada pada suasana relatif netral. Suasana netral ini memungkinkan proses hidrolisis berjalan lebih sempurna dibandingkan reaksi pada prekursor TiCl_4 , sehingga titania yang dihasilkan dari prekursor TTIP menghasilkan fraksi berat fasa kristal anatase yang cenderung lebih besar dibandingkan titania yang dihasilkan dari prekursor TiCl_4 . Perbedaan kristal

yang terbentuk dari reaksi kedua prekursor ini, dapat terlihat dari hasil karakterisasi Difraksi Sinar-X.

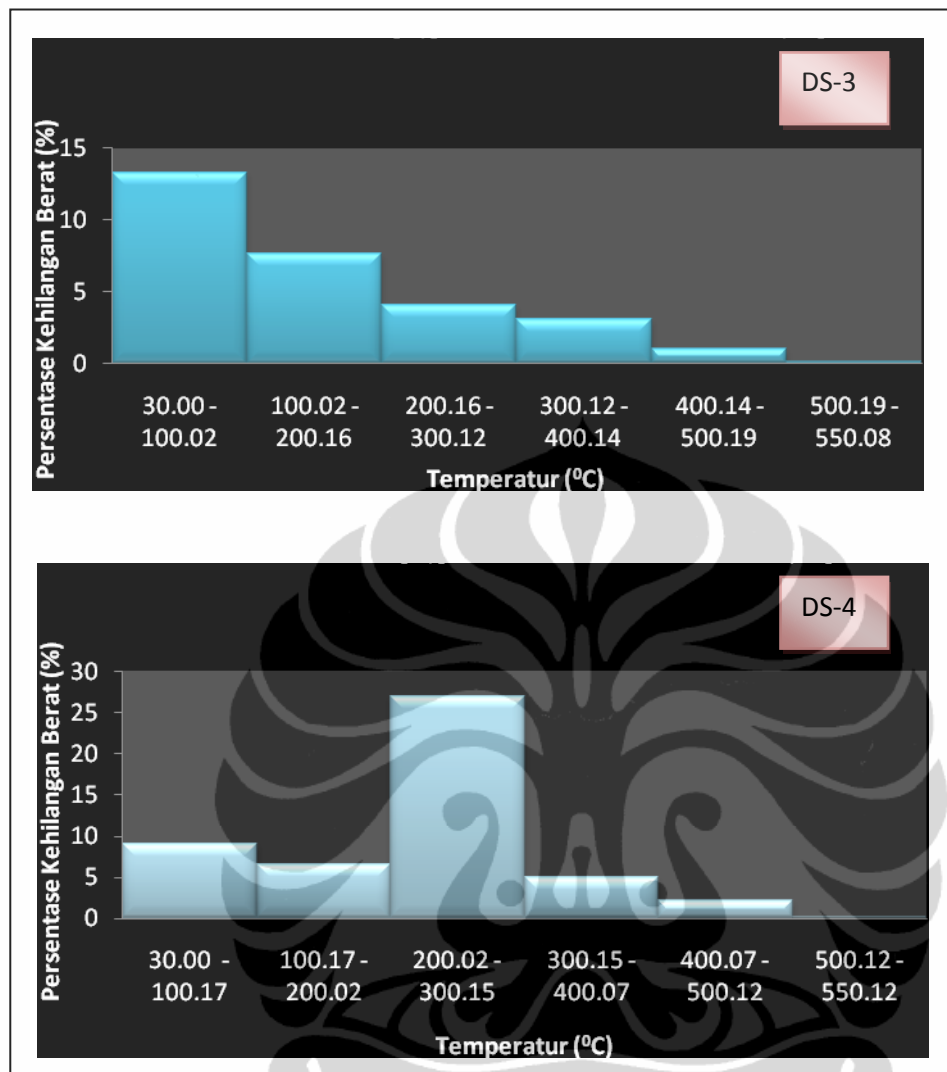
4.4 Pengaruh Ekstraksi Pelarut pada Preparasi Titania *Nanoporous*

Variasi penggunaan ekstraksi pelarut dilakukan dengan membandingkan dua sampel titania baik dengan atau tanpa dilakukan ekstraksi sebelum dilakukan kalsinasi. Titania yang digunakan berasal dari prekursor TiCl_4 dengan rasio mol TiCl_4 /aseton terhadap mol NH_3 /aseton sebesar 1:400. Ekstraksi pelarut dilakukan dengan menggunakan pelarut metanol. Proses ekstraksi memberikan kemudahan dalam tahap penghilangan *core* secara perlahan-lahan yang tidak mengganggu susunan kristal yang telah ada. Tidak terganggunya susunan kristal akan membantu dalam pembentukan kristal titania.

Penggunaan ekstraksi dan tanpa ekstraksi memiliki perbedaan dalam analisis TGA nya, seperti yang terlihat pada **Gambar 4.3**. Pada **Gambar 4.3** dapat terlihat bahwa sampel yang diekstraksi lebih kecil kehilangan berat (*weight loss*) nya dibandingkan dengan sampel yang tanpa diekstraksi. Nilai kehilangan berat sampel yang diekstraksi sebesar 29,213% sedangkan nilai kehilangan berat sampel yang tanpa diekstraksi 49,934%. Hal ini terjadi akibat sampel titania yang diekstraksi memiliki kandungan senyawa yang lebih banyak dibandingkan sampel titania yang tanpa diekstraksi. Perbedaan jumlah senyawa NH_4Cl merupakan penyebab dari perbedaan nilai kehilangan berat dari titania sampel yang dengan dan tanpa ekstraksi. Hal ini diperkuat dari **Gambar 4.4** yang memperlihatkan kedua sampel titania memiliki persentase kehilangan berat yang berbeda pada interval suhu 200°C - 300°C . Perbedaan jumlah senyawa NH_4Cl dapat terlihat dari persentase kehilangan berat pada interval suhu 200°C - 300°C . Pada interval suhu 200°C - 300°C , sampel yang diekstraksi memiliki persentase kehilangan berat yang lebih kecil dibandingkan sampel yang tanpa diekstraksi. Sampel yang diekstraksi memiliki persentase kehilangan berat sebesar 4% sedangkan sampel yang tanpa diekstraksi memiliki persentase kehilangan berat sebesar 26%.

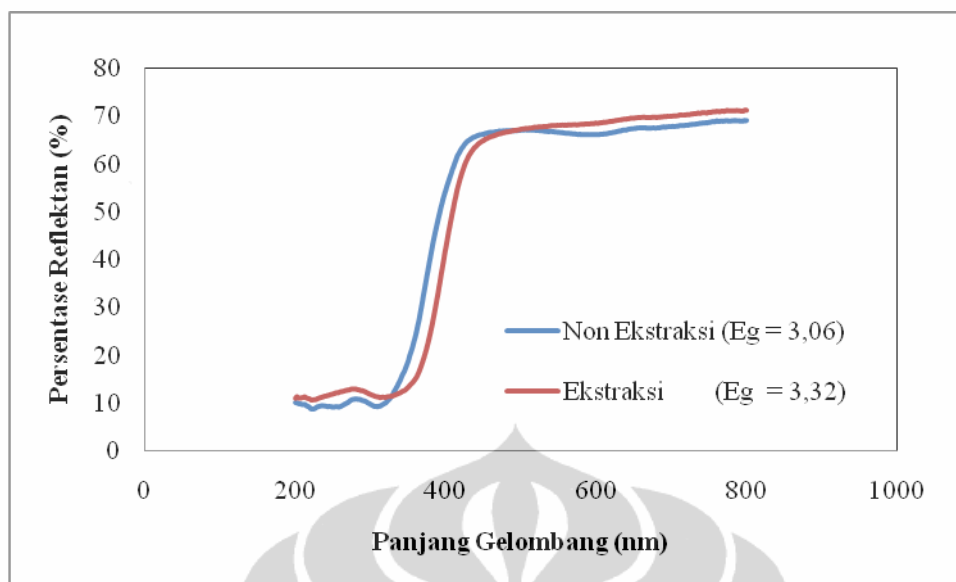


Gambar 4.3. Pengaruh ekstraksi terhadap analisis TGA: (DS-3) Ekstraksi (DS-4) Non ekstraksi



Gambar 4.4. Pengaruh ekstraksi terhadap persentase kehilangan berat: (DS-3) Ekstraksi (DS-4) Non ekstraksi

Sampel yang diperlakukan baik dengan atau tanpa ekstraksi memiliki nilai energi celah pita yang khas dimiliki pada semikonduktor titania. Hal ini dapat terlihat dari spektra DRS UV-Vis pada **Gambar 4.5**. Sampel titania yang melalui ekstraksi memiliki energi celah pita sebesar 3,32 eV, sedangkan sampel titania yang tanpa melalui ekstraksi memiliki energi celah pita sebesar 3,06 eV.



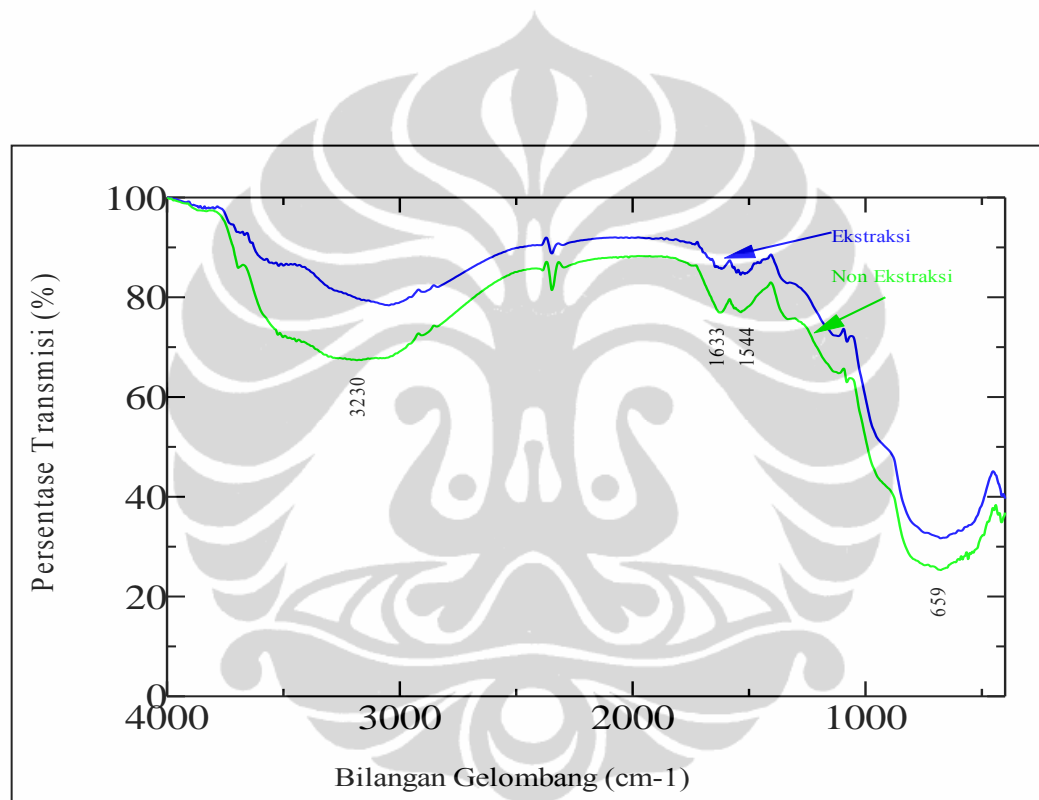
Gambar 4.5. Pengaruh ekstraksi terhadap spektra DRS UV-Vis

Dari hasil spektrum DRS FT-IR sebagaimana yang ditunjukkan pada **Gambar 4.6** memperlihatkan terbentuknya *network* Ti-O yang anatase. Pembentukan Ti-O anatase terlihat dari *peak* sekitar $550\text{-}700\text{ cm}^{-1}$ yang berintensitas *medium*.

Kandungan organik pada titania hasil sintesis dapat terlihat pada beberapa *peak* dengan kisaran bilangan gelombang tertentu. *Peak* pada kisaran bilangan gelombang $3042\text{-}3159\text{ cm}^{-1}$ dengan intensitas lemah (melebar) memperlihatkan adanya vibrasi ulur gugus fungsi O-H. Gugus fungsi N-H (primer) terlihat pada *peak* dengan kisaran bilangan gelombang 1626 cm^{-1} yang berintensitas lemah dan gugus fungsi N-H (sekunder) terlihat pada *peak* dengan kisaran bilangan gelombang 1544 cm^{-1} yang berintensitas lemah.

Penggunaan ekstraksi dan tanpa ekstraksi menghasilkan perbedaan dalam residu senyawa organik. Penggunaan ekstraksi memberikan kemudahan dalam penghilangan *core* sehingga sedikit *core* NH_4Cl yang tersisa dalam titania. Sementara itu, tanpa penggunaan ekstraksi menyebabkan kesulitan dalam penghilangan *core* NH_4Cl sehingga banyak *core* NH_4Cl yang tersisa dalam titania. Sedikit dan banyaknya *core* NH_4Cl yang tersisa dalam titania dapat terlihat dari besar kecilnya persentase transmisi spektra FT-IR. Persentase transmisi yang kecil memberikan interpretasi bahwa sedikitnya *core* NH_4Cl yang tersisa dan sebaliknya.

Penggunaan prekursor TiCl_4 memberikan residu senyawa organik dengan gugus fungsi N-H dan O-H sedangkan penggunaan prekursor TTIP tidak memberikan residu senyawa organik. Hal ini kemungkinan akibat dari *core* NH_4Cl yang masih berada pada titania dari penggunaan prekursor TiCl_4 . Senyawa *core* NH_4Cl yang memiliki suhu dekomposisi yang lebih tinggi dibandingkan senyawa *core* NH_4Cl menyebabkan lebih sulit proses penghilangan senyawa *core* NH_4Cl dibandingkan senyawa *core* NH_4OH .



Gambar 4.6. Pengaruh ekstraksi terhadap spektra DRS FT-IR

Menurut Thamaphat, K., et al., puncak difraksi yang kuat pada 27° , 36° , dan 55° mengindikasikan titania bentuk rutil. Puncak difraksi yang kuat pada 25° dan 48° mengindikasikan titania berfasa anatase. Intensitas *peak* pada pola difraksi yang meningkat menyebabkan membesarnya ukuran partikel. Bentuk amorf terlihat dari pola yang melebar dengan intensitas yang rendah (Thamaphat, K., et al., 2008).

Menurut Adammo, M., et al., fasa brookite diperlihatkan dari *peak* kuat yang berada pada $25,5^{\circ}$ dan $30,8^{\circ}$. Fasa anatase diperlihatkan dari *peak* yang kuat pada $25,3^{\circ}$ dan $37,7^{\circ}$ akibat difraksi dari (101) dan (004). Difraktogram dari fasa rutile dilihat dari *peak* kuat yang berada pada $27,7^{\circ}$, $37,3^{\circ}$ dan $55,1^{\circ}$ (Adammo, M., et al., 2008).

Gambar 4.7 memperlihatkan pola difraksi sinar-X titania hasil sintesis setelah kalsinasi. Pola XRD memperlihatkan bentuk kristalin dengan fasa anatase, rutile dan brookite. Puncak tertinggi yang berada pada daerah $2\theta = 25^{\circ}$, merupakan puncak khas dari kristal TiO_2 anatase bidang {101} sedangkan puncak pada daerah $2\theta = 27^{\circ}$ merupakan khas puncak kristal rutile. Ukuran kristalit titania dihitung dengan menggunakan *software* X Powder berdasarkan persamaan Debye-Scherrer pada puncak tertinggi $2\theta = 25^{\circ}$, bidang {101} anatase, yang dirumuskan :

$$S = \frac{K \cdot \lambda}{B \cdot \cos \theta}$$

Dimana, s = ukuran kristalit

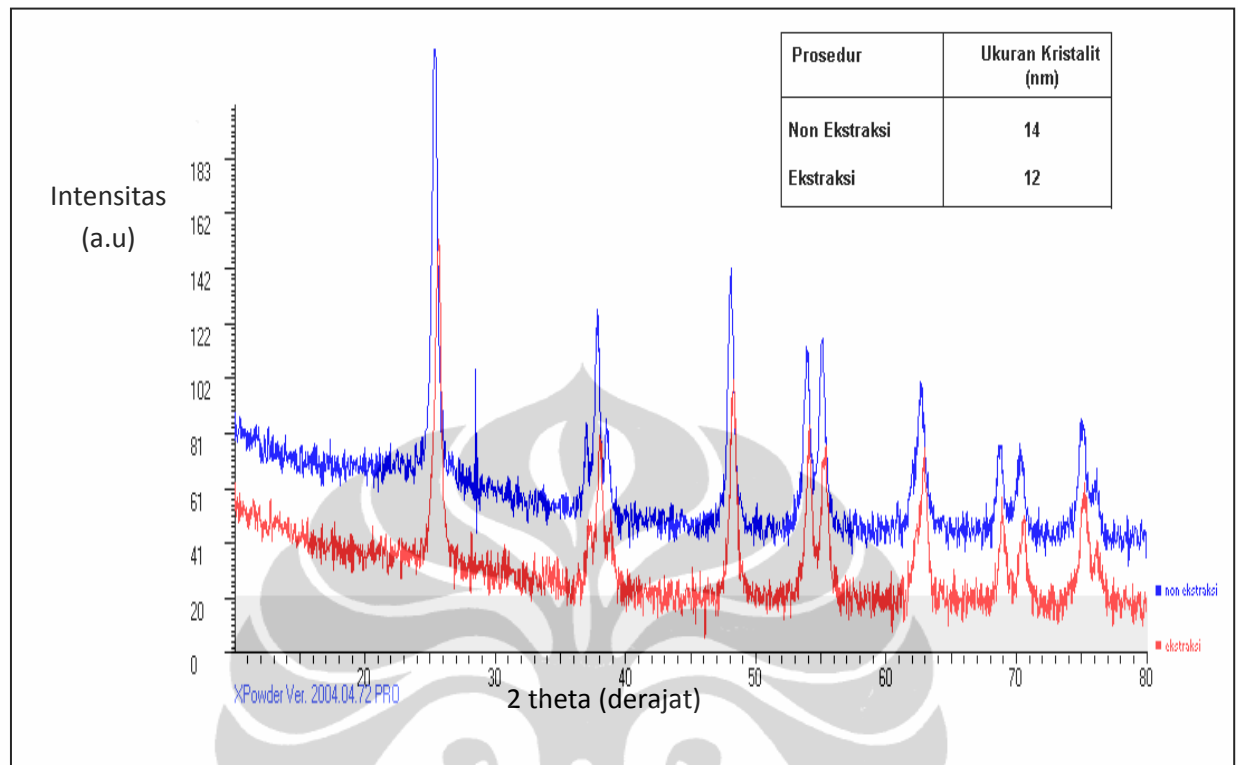
λ = panjang gelombang radiasi-X ($\text{CuK}\alpha = 0,15406 \text{ nm}$)

k = konstanta yang dianggap 0,9

θ = sudut difraksi

B = garis lebar setengah puncak tertinggi

Titania yang dihasilkan melalui ekstraksi memberikan intensitas yang cenderung lebih rendah dibandingkan titania yang dihasilkan tanpa melalui ekstraksi, seperti yang terlihat pada **Gambar 4.9**. Hal ini menyebabkan titania yang dihasilkan melalui ekstraksi memiliki ukuran kristalit yang cenderung lebih kecil dibandingkan dengan ukuran kristalit titania yang dihasilkan tanpa melalui ekstraksi. Dengan adanya ekstraksi menghasilkan titania dengan ukuran kristalit anatase 12 nm, sedangkan tanpa adanya ekstraksi menghasilkan titania dengan ukuran kristalit anatase 14 nm, seperti yang terlihat pada **Gambar 4.9**.



Gambar 4.7. Pengaruh ekstraksi terhadap pola XRD bertheta tinggi

Pola XRD dapat menentukan jenis kristal yang berada pada titania hasil sintesis ditentukan berdasarkan *database* PDF2.DAT. Hasil pengamatan jenis kristal titania hasil sintesis dapat terlihat pada **Lampiran 3**.

Kandungan fasa kristal (anatase, rutile dan brookite) dapat dihitung dari intensitas anatase, rutile dan brookite. Fraksi berat rutile (W_R) dapat dihitung dari persamaan berikut bila sampel hanya mengandung fasa anatase dan rutile (Zhang, H., Banfield, J.F., 2000).

$$W_R = \frac{A_R}{0.884A_A + A_R}$$

Bila sampel mengandung fasa anatase, rutile dan brookite, maka fraksi berat anatase (W_A), fraksi berat rutile (W_R) dan fraksi berat brookite (W_B) dihitung dengan persamaan berikut ini (Zhang, H., Banfield, J.F., 2000).

$$W_A = \frac{k_A A_A}{k_A A_A + A_R + k_B A_B}$$

$$W_R = \frac{A_R}{k_A A_A + A_R + k_B A_B}$$

$$W_B = \frac{k_B A_B}{k_A A_A + A_R + k_B A_B}$$

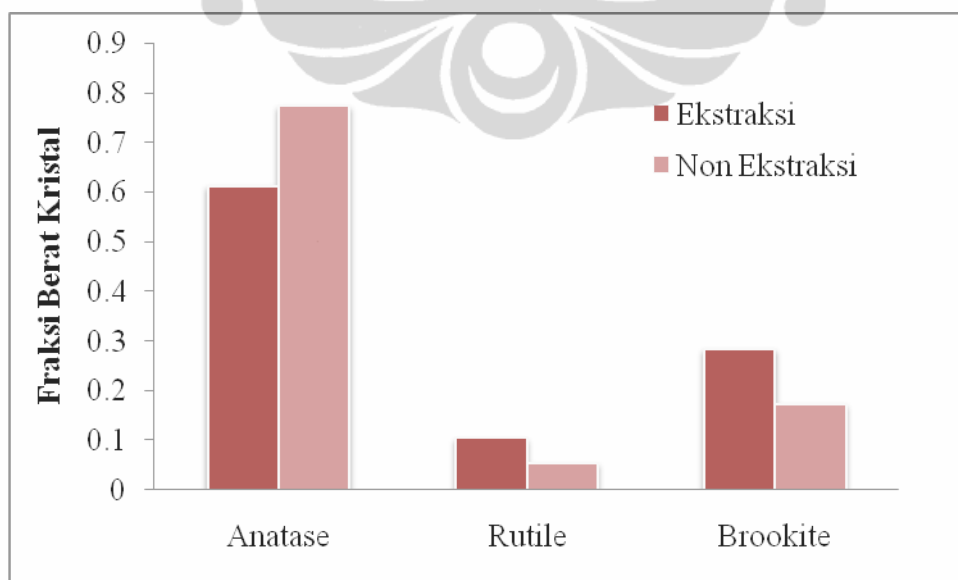
Keterangan: A_A : besarnya intensitas peak anatase (101)

A_R : besarnya intensitas peak rutile (110)

A_B : besarnya intensitas peak brookite (121)

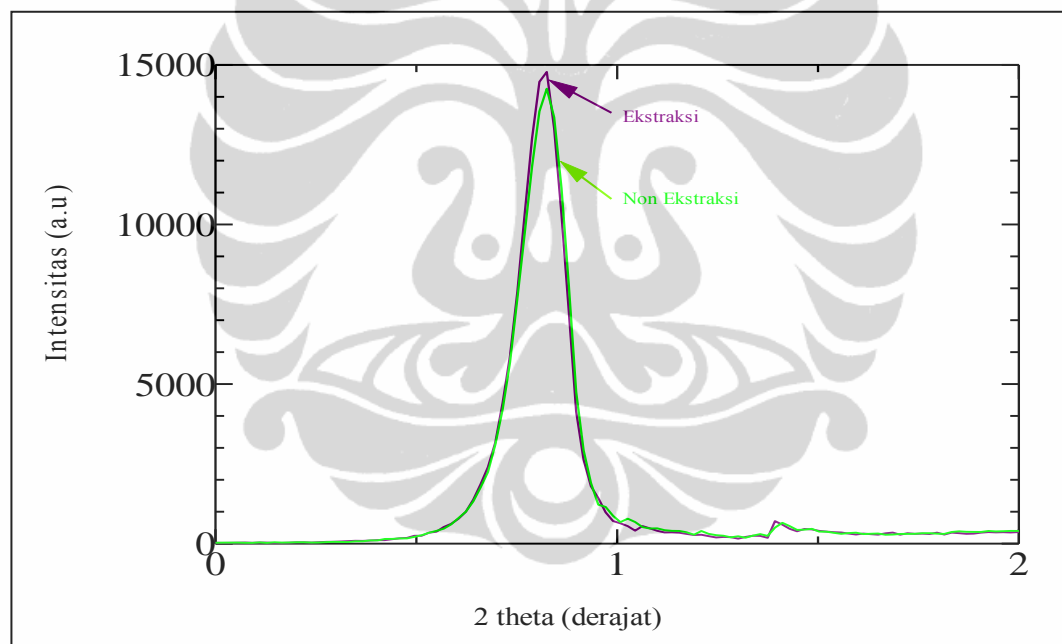
k_A dan k_B : koefisien dimana k_A sebesar 0,886 dan k_B sebesar 2,721

Dari pola XRD bertheta tinggi dapat dihitung fraksi berat kristal yang terkandung dalam TiO_2 , yang dapat terlihat pada **Gambar 4.8**. Penggunaan ekstraksi menyebabkan titania memiliki fraksi berat fasa anatase cenderung lebih rendah dibandingkan tanpa adanya ekstraksi.



Gambar 4.8. Pengaruh ekstraksi terhadap fraksi berat setiap kristal titania hasil sintesis

Indikasi pori titania dapat terlihat dari data XRD berttheta rendah. Kedua sampel titania baik **DS-3** (TiO_2 yang melalui ekstraksi) maupun **DS-4** (TiO_2 yang tanpa melalui ekstraksi) memiliki pola XRD berttheta rendah yang hampir sama, seperti yang terlihat pada **Gambar 4.9**. Menurut Janitabar (2010), *peak* yang berada pada theta 0,5-1 mengindikasikan bahwa titania hasil sintesis memiliki struktur *mesoporous*. Intensitas yang tinggi pada kisaran 2 theta 0,5-1 mengindikasikan bahwa preparasi baik dengan atau tanpa adanya ekstraksi dapat menghasilkan titania *mesoporous*.

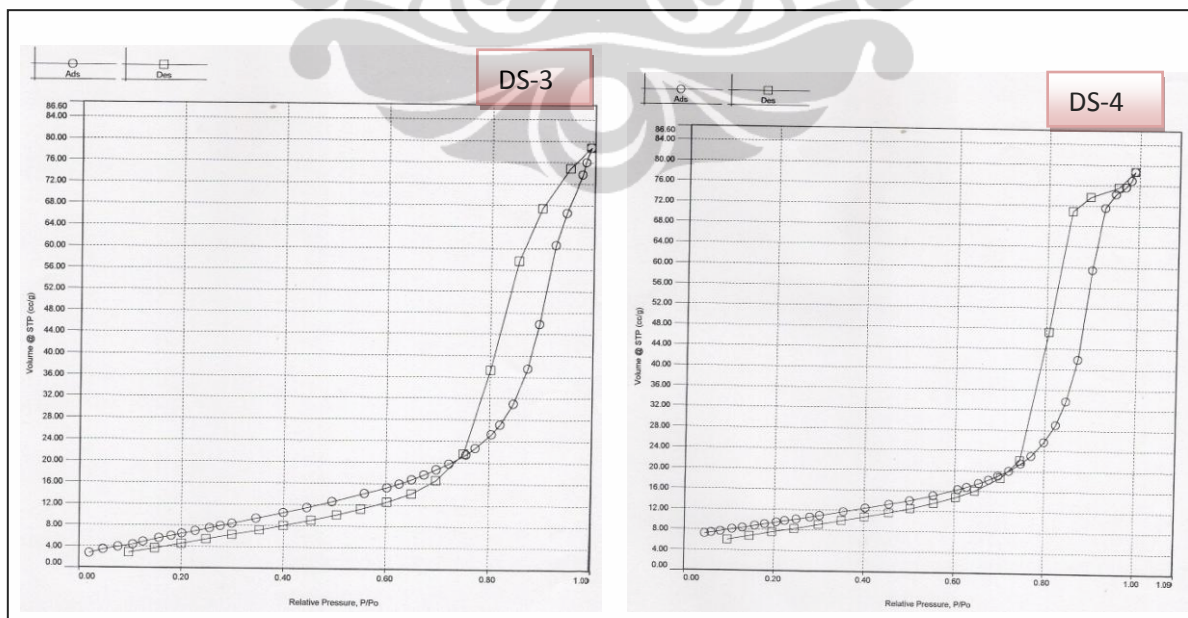


Gambar 4.9. Pengaruh ekstraksi terhadap pola XRD berttheta rendah

Proses penghilangan *core* baik dengan atau tanpa diekstraksi sebelum dilakukan kalsinasi, menghasilkan titania yang berpori pada sampel titania **DS-3** (TiO_2 yang melalui ekstraksi) dan sampel titania **DS-4** (TiO_2 yang tanpa melalui ekstraksi), seperti yang terlihat pada isothermal adsorpsi-desorpsi gas nitrogen **Gambar 4.10**.

Menurut klasifikasi IUPAC (Sing et al., 1985), isotermal titania **DS-3** dan **DS-4** merupakan tipe IV dengan tipe *loop* histerisis H1, yang mengindikasikan titania memiliki pori dengan ukuran dan bentuk yang seragam. Isotermal tipe IV merupakan karakter padatan *mesoporous* ($2 \text{ nm} < \text{ukuran pori} < 50 \text{ nm}$). *Loop* histerisis menghubungkan proses sekunder kondensasi kapiler yang terjadi pada kisaran $P/P^0 < 1$.

Hasil karakterisasi BET dapat diperoleh luas permukaan, total volume pori dan ukuran pori rerata, seperti yang terlihat pada **Tabel 4.5**. Ukuran pori rerata sampel titania **DS-3** (TiO_2 yang melalui ekstraksi) yakni sebesar 17,386 nm, sedangkan ukuran pori rerata sampel titania **DS-4** (TiO_2 yang tanpa melalui ekstraksi) yakni sebesar 14,398 nm. Kedua titania ini memiliki kisaran ukuran pori material *mesoporous*. Luas permukaan yang relatif kecil ini kemungkinan disebabkan oleh ketidak teraturan susunan kristal didalam partikel titania. Luas permukaan yang relatif kecil ini dapat terlihat dari isotermal adsorpsi-desorpsi nitrogen pada kedua sampel yakni memiliki total volume pori yang relatif kecil. Total volume pori sampel titania **DS-3** (TiO_2 yang melalui ekstraksi) sebesar 0,1217 cc/g, sedangkan sampel titania **DS-4** (TiO_2 yang tanpa melalui ekstraksi) sebesar 0,1218 cc/g.



Keterangan: DS-3 = TiO_2 yang melalui ekstraksi
 DS-4 = TiO_2 yang tanpa melalui ekstraksi

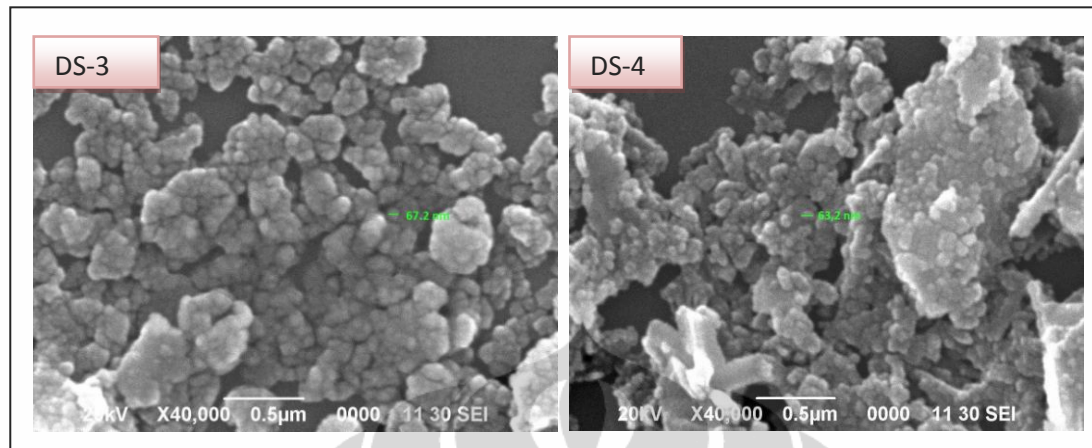
Gambar 4.10. Pengaruh ekstraksi terhadap isotermal adsorpsi-desorpsi gas nitrogen

Tabel 4.5. Pengaruh ekstraksi terhadap luas permukaan dan ukuran pori titania

Sampel	Luas Permukaan (m ² /g)	Total Volume Pori (cc/g)	Ukuran Pori Rerata (nm)
TiO ₂ dari TiCl ₄ ekstraksi, kalsinasi	28,015	0,1218	17,386
TiO ₂ dari TiCl ₄ non ekstraksi, kalsinasi	33,802	0,1217	14,398

Proses ekstraksi dapat berpengaruh pada ukuran partikel rerata dan rasio Ti dan O, seperti yang terlihat pada **Gambar 4.11**, **Tabel 4.6** dan **Tabel 4.7**. Proses ekstraksi menghasilkan titania dengan ukuran partikel rerata yang cenderung lebih tinggi dibandingkan tanpa proses ekstraksi. Hal ini kemungkinan disebabkan oleh proses penghilangan *core* yang perlahan-lahan melalui ekstraksi sehingga tidak mengganggu sistem *core-shell* yang telah ada dan tidak mengganggu bentuk partikel titania.

Rasio komposisi Ti dan O yang semakin kecil (komposisi O yang jauh lebih banyak dibandingkan komposisi Ti) akan memperbesar kemungkinan terbentuknya *network* Ti-O. Sampel titania **DS-3** (TiO₂ yang melalui ekstraksi) memiliki rasio Ti dan O yang cenderung lebih rendah dibandingkan dengan sampel titania **DS-4** (TiO₂ yang tanpa melalui ekstraksi). Hal ini memungkinkan sistem *network* Ti-O dapat terjaga lebih baik dengan adanya proses ekstraksi daripada tanpa adanya proses ekstraksi.



Gambar 4.11. Pengaruh ekstraksi terhadap morfologi dan ukuran partikel:
(DS-3) Ekstraksi, (DS-4) Non ekstraksi

Tabel 4.6. Pengaruh ekstraksi terhadap ukuran partikel

Sampel	Ukuran Partikel (nm)	
	Rerata	Terbesar
TiO ₂ melalui ekstraksi	69,9	75,7
TiO ₂ tanpa melalui ekstraksi	62,4	73,4

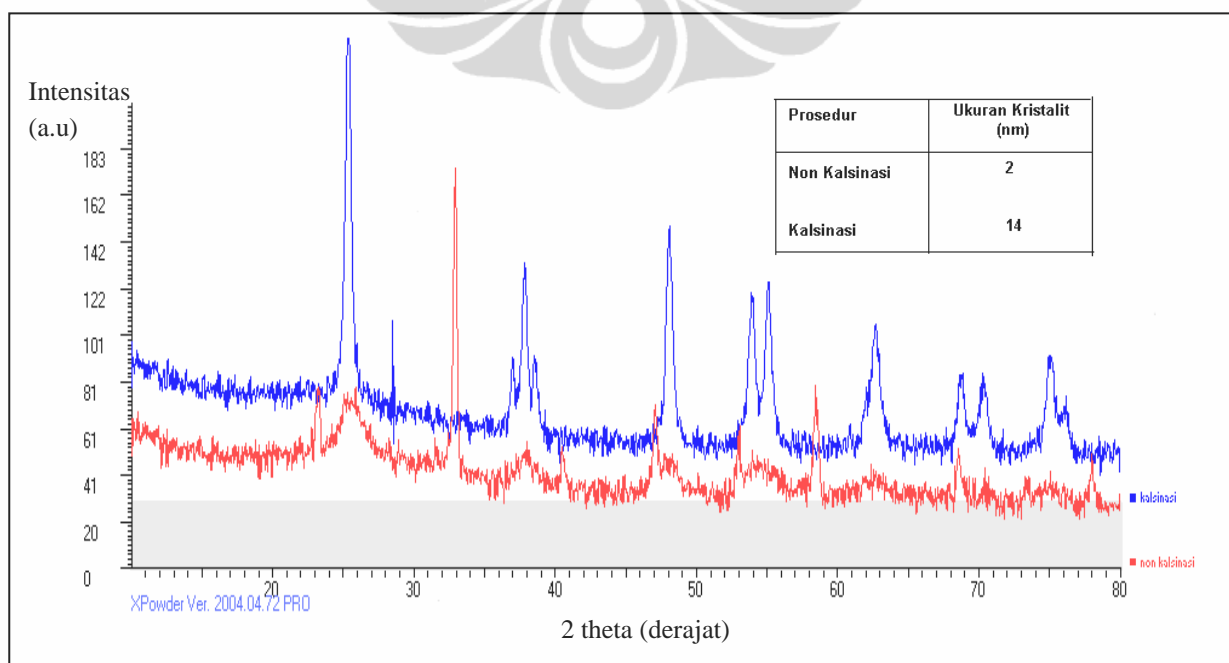
Tabel 4.7. Pengaruh ekstraksi terhadap persentase rasio Ti dan O

Sampel	Persentase Massa (%)		
	Ti	O	Ti/O
TiO ₂ melalui ekstraksi	1,81	27,23	0.0665
TiO ₂ tanpa melalui ekstraksi	9,38	35,76	0.2623

4.5 Pengaruh Kalsinasi pada Preparasi Titania *Nanoporous*

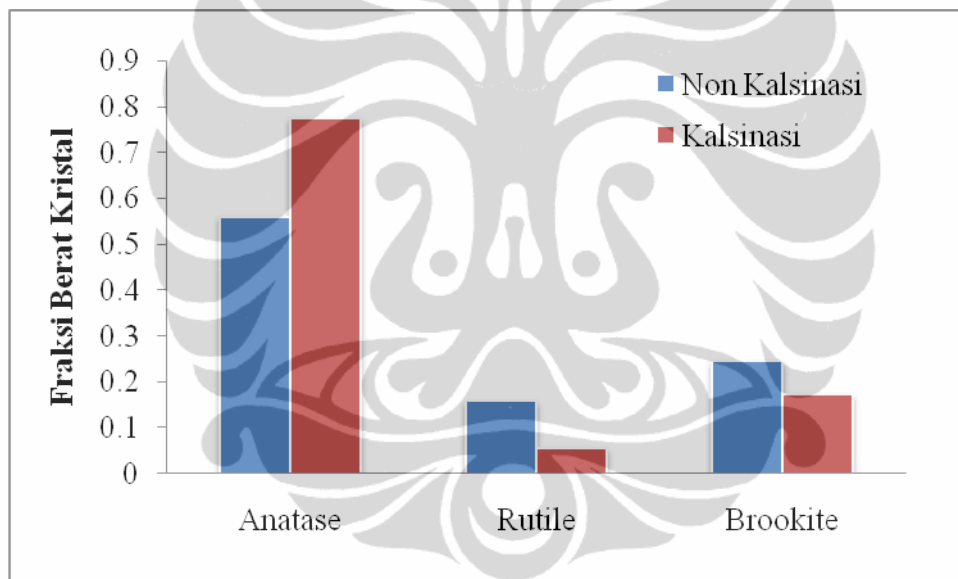
Variasi kalsinasi dilakukan dengan atau tanpa melalui kalsinasi pada sampel TiO_2 . Formula titania yang digunakan adalah menggunakan rasio mol TiCl_4 /aseton terhadap NH_3 /aseton sebesar 1:400 dan tanpa melalui tahap ekstraksi. Suhu kalsinasi yang berdasarkan atas suhu transformasi fasa amorf menjadi fasa rutil pada data analisis TGA, adalah 500°C . Suhu transformasi dari fasa amorf menjadi fasa kristalin diperlihatkan dari kurva TGA yang memiliki kurva yang *steady state* pada suhu sekitar 500°C .

Penggunaan kalsinasi dapat menumbuhkan ukuran kristalit. Titania yang tidak dikalsinasi memiliki ukuran kristalit anatase yang cenderung lebih rendah dibandingkan ukuran kristalit anatase pada titania yang dikalsinasi, seperti yang terlihat pada **Gambar 4.12**. Sampel yang tidak dikalsinasi memiliki ukuran kristalit anatase sebesar 2 nm, sedangkan sampel yang dikalsinasi memiliki ukuran kristalit anatase sebesar 14 nm. Pertumbuhan kristal ini terjadi akibat terjadinya agregasi antara partikel titania sehingga menghasilkan ukuran kristal yang lebih besar. Pada **Gambar 4.12** juga terlihat bibit-bibit kristal anatase dimana sudah mulai terlihat *peak* pada 25° dengan intensitas yang rendah.



Gambar 4.12. Pengaruh kalsinasi terhadap pola XRD bertheta tinggi

Pola XRD bertheta tinggi dapat memberikan data fraksi berat dari setiap fasa kristal berdasarkan intensitas yang ada. Pengaruh kalsinasi terhadap fraksi berat kristal dapat terlihat pada **Gambar 4.13**. Fraksi berat fasa anatase pada sampel yang tidak dikalsinasi cenderung lebih rendah dibandingkan sampel yang telah dikalsinasi. Perubahan jumlah fraksi berat ini kemungkinan disebabkan penataan struktur kristal menjadi lebih teratur yang berlangsung saat proses kalsinasi. Oleh karena itu, titania yang masih memiliki fasa amorf dapat bertransformasi menjadi fasa kristalin.



Gambar 4.13. Pengaruh kalsinasi terhadap fraksi berat setiap kristal titania hasil sintesis

4.6 Pengaruh Jenis Prekursor

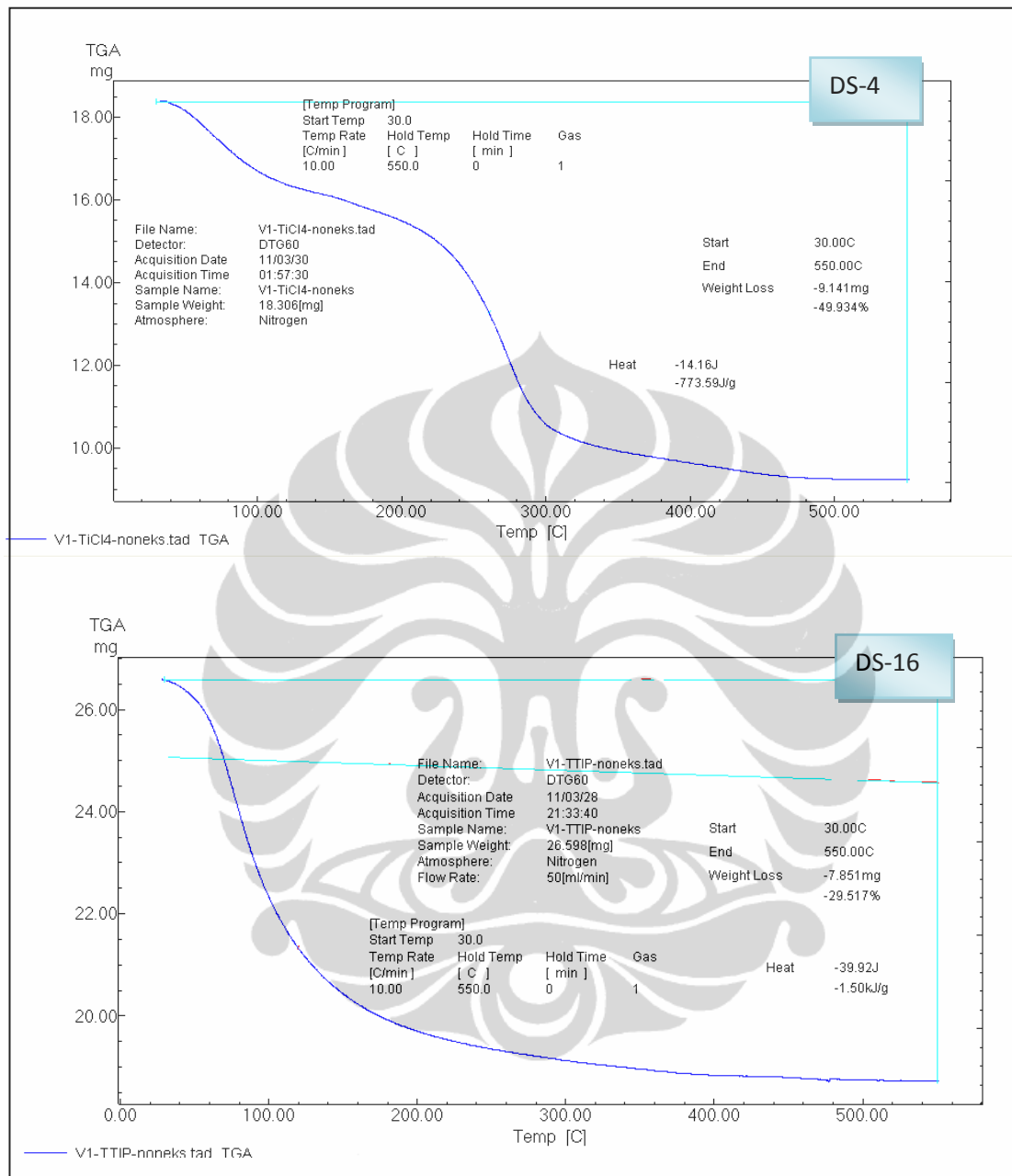
Variasi jenis prekursor dilakukan dengan menggunakan dua jenis prekursor yakni TiCl_4 dan TTIP. Formula titania yang digunakan adalah menggunakan rasio mol prekursor terhadap mol NH_3 /aseton sebesar 1:400 dan tanpa melalui ekstraksi sebelum

dikalsinasi. Penggunaan jenis prekursor yang berbeda dimaksudkan untuk melihat perbedaan karakter titania yang dihasilkan.

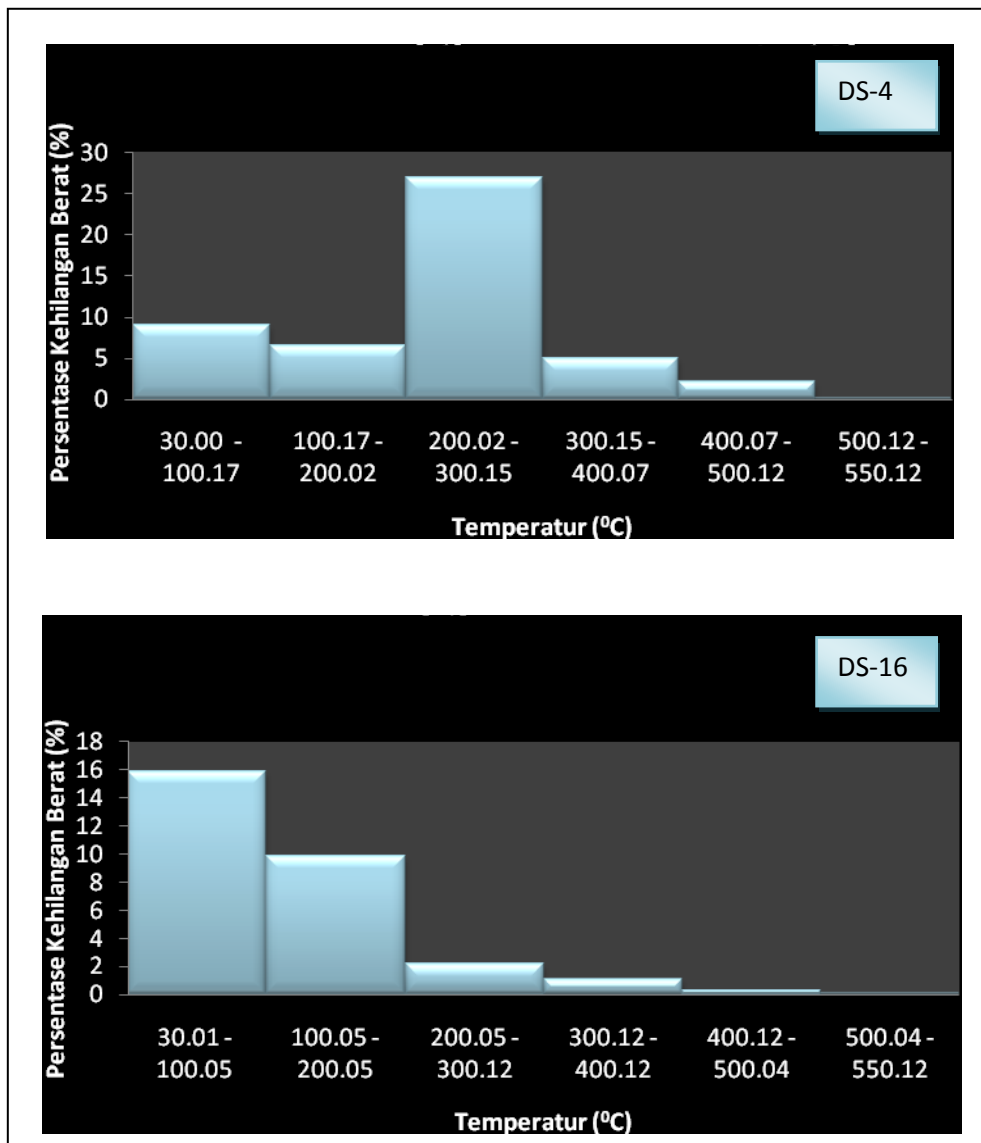
Analisis data TGA dapat memperlihatkan suhu terjadinya transformasi dari fasa amorf menjadi fasa kristalin, seperti yang terlihat pada **Gambar 4.14**. Meskipun preparasi TiO₂ menggunakan prekursor yang berbeda, pemilihan suhu kalsinasi yakni sama-sama menggunakan suhu 500⁰C. Hal ini karena kurva TGA mengalami kondisi *steady state* pada suhu sekitar 500⁰C.

Selain pemilihan suhu kalsinasi, data TGA dapat memperlihatkan persentase kehilangan berat yang terjadi pada interval suhu tertentu, seperti yang terlihat pada **Gambar 4.15**. Pada **Gambar 4.15** dapat diketahui bahwa senyawa pembentuk *core* yang terbentuk dari prekursor TiCl₄ berbeda dengan senyawa pembentuk *core* yang terbentuk dari prekursor TTIP. Pada **Sub Bab 4.2.1** telah dijelaskan bahwa senyawa NH₄Cl merupakan senyawa *core* yang terbentuk dari prekursor TiCl₄, sedangkan senyawa NH₄OH merupakan senyawa *core* yang terbentuk dari prekursor TTIP. Senyawa NH₄Cl memiliki massa molekul yang lebih besar dibandingkan senyawa NH₄OH. Hal ini didukung oleh data TGA dimana penggunaan prekursor TiCl₄ memberikan kehilangan berat (*weight loss*) yang lebih besar dibandingkan penggunaan prekursor TTIP. Kehilangan berat dari penggunaan prekursor TiCl₄ sebesar 49,934%, sedangkan kehilangan berat dari penggunaan prekursor TTIP sebesar 29,517%.

Data TGA yang telah dikonversi menjadi persentase kehilangan berat pada setiap interval suhu pemanasan, dapat memperkuat dugaan bahwa *core* NH₄Cl terbentuk dari prekursor TiCl₄ sedangkan *core* NH₄OH terbentuk dari prekursor TTIP. Penggunaan prekursor TiCl₄ memberikan persentase kehilangan berat terbesar pada suhu 200⁰C -300⁰C yang disebabkan suhu dekomposisi senyawa NH₄Cl berada pada suhu sekitar 338⁰C. Sementara itu, penggunaan prekursor TTIP memberikan persentase kehilangan berat terbesar pada suhu di bawah 100⁰C yang disebabkan suhu dekomposisi senyawa NH₄OH berada pada suhu sekitar -67⁰C.

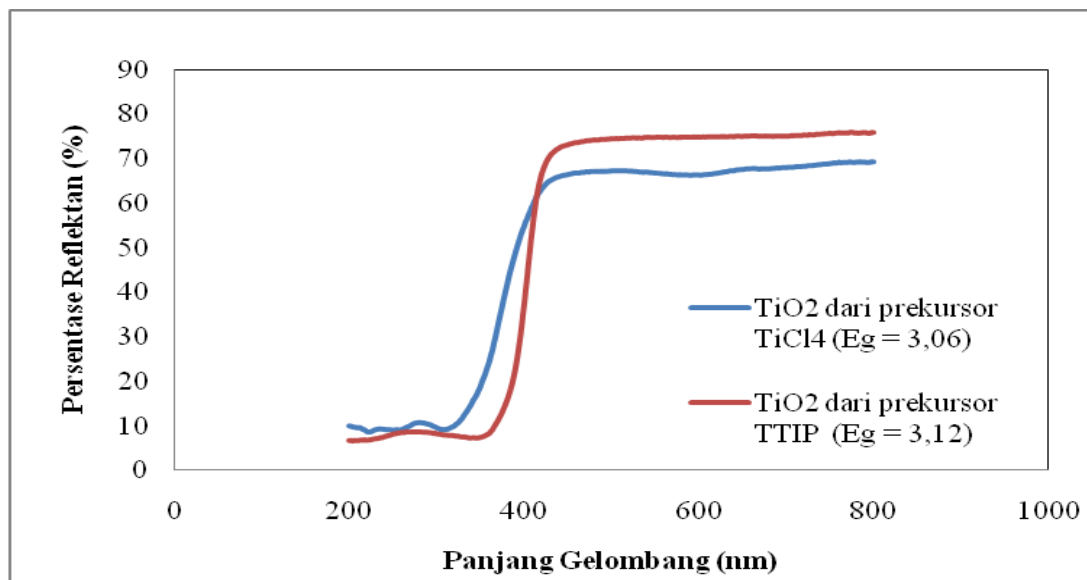


Gambar 4.14. Pengaruh jenis prekursor terhadap analisis TGA: (DS-4) TiCl_4 , (DS-16) TTIP



Gambar 4.15. Pengaruh jenis prekursor terhadap persentase kehilangan berat: (DS-4) TiCl_4 (DS-16) TTIP

Preparasi TiO_2 yang berasal dari prekursor TiCl_4 dengan aseton beramonia sebagai media reaksi, telah dilakukan oleh Hui Z., et al (2009). Sampel yang dipreparasi baik dengan prekursor TiCl_4 maupun prekursor TTIP, memiliki nilai energi celah pita yang khas dimiliki pada semikonduktor titania. Hal ini dapat terlihat dari spektra DRS UV-Vis pada **Gambar 4.16**. Sampel titania yang dipreparasi dengan prekursor TiCl_4 memiliki energi celah pita sebesar 3,06 eV, sedangkan sampel dipreparasi dengan prekursor TTIP memiliki energi celah pita sebesar 3,12 eV.



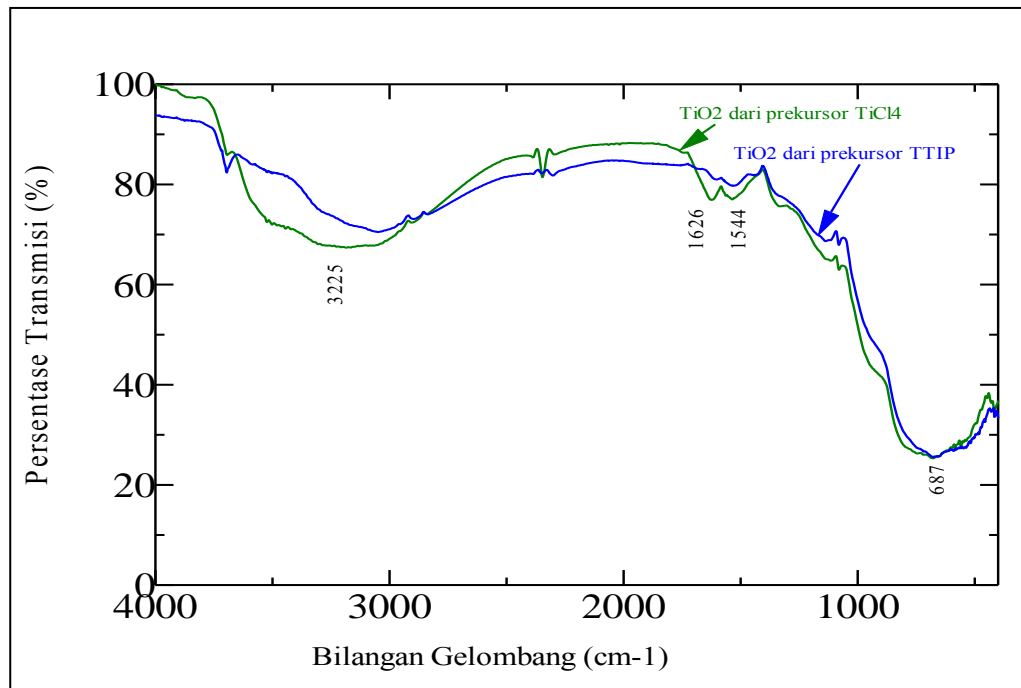
Gambar 4.16. Pengaruh jenis prekursor terhadap spektrum DRS UV-Vis TiO₂

Dari hasil spektrum DRS FT-IR sebagaimana yang ditunjukkan pada **Gambar 4.17** memperlihatkan terbentuknya *network* Ti-O yang anatase. Pembentukan Ti-O anatase terlihat dari *peak* sekitar 550-700 cm⁻¹ yang berintensitas *medium*.

Kandungan organik pada titania hasil sintesis dapat terlihat pada beberapa *peak* dengan kisaran bilangan gelombang tertentu. *Peak* pada kisaran bilangan gelombang 3042-3159 cm⁻¹ dengan intensitas lemah (melebar) memperlihatkan adanya vibrasi ulur gugus fungsi O-H. Gugus fungsi N-H (primer) terlihat pada *peak* dengan kisaran bilangan gelombang 1626 cm⁻¹ yang berintensitas lemah dan gugus fungsi N-H (sekunder) terlihat pada *peak* dengan kisaran bilangan gelombang 1544 cm⁻¹ yang berintensitas lemah .

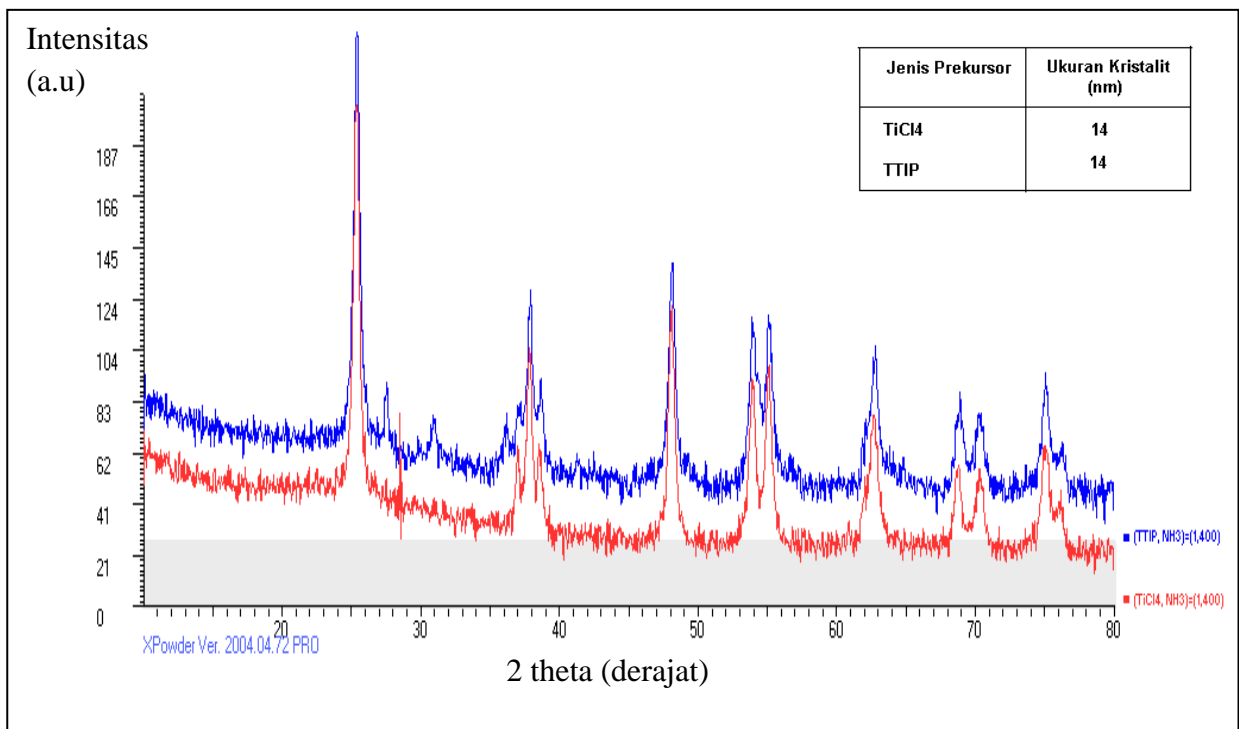
Penggunaan prekursor yang berbeda menghasilkan perbedaan dalam residu senyawa organik. Penggunaan prekursor TiCl₄ memberikan residu senyawa organik dengan gugus fungsi N-H dan O-H sedangkan penggunaan prekursor TTIP tidak memberikan residu senyawa organik. Hal ini kemungkinan akibat dari *core* NH₄Cl yang masih berada pada titania dari penggunaan prekursor TiCl₄. Senyawa *core* NH₄Cl yang memiliki suhu dekomposisi yang lebih tinggi dibandingkan senyawa *core*

NH_4OH , menyebabkan lebih sulitnya proses penghilangan senyawa *core* NH_4Cl dibandingkan senyawa *core* NH_4OH .

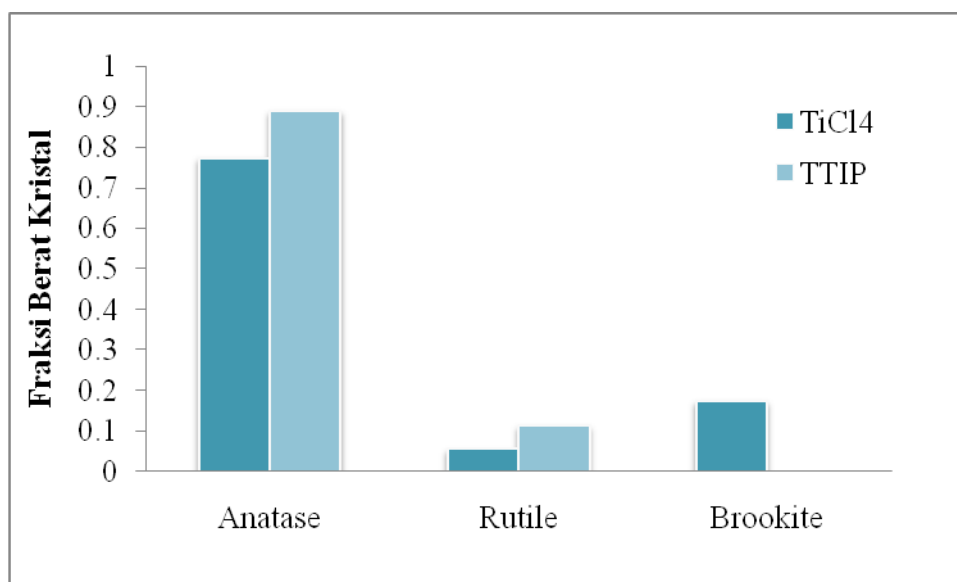


Gambar 4.17. Pengaruh jenis prekursor terhadap spektra DRS FT-IR

Penggunaan prekursor baik TiCl_4 maupun TTIP menghasilkan titania dengan pola XRD bertheta tinggi yang mirip polanya satu sama lain, seperti yang terlihat pada **Gambar 4.18**. Hal ini menyebabkan ukuran kristalit anatase memiliki nilai yang sama, seperti yang terlihat pada **Gambar 4.18**. Titania yang dihasilkan dari prekursor TiCl_4 memiliki ukuran kristalit anatase sebesar 14 nm, sedangkan titania yang dihasilkan dari prekursor TTIP memiliki ukuran kristalit anatase sebesar 14 nm. Dari pola XRD bertheta tinggi dapat dihitung fraksi berat kristal yang terkandung dalam TiO_2 berdasarkan intensitasnya, yang dapat terlihat pada **Gambar 4.19**.

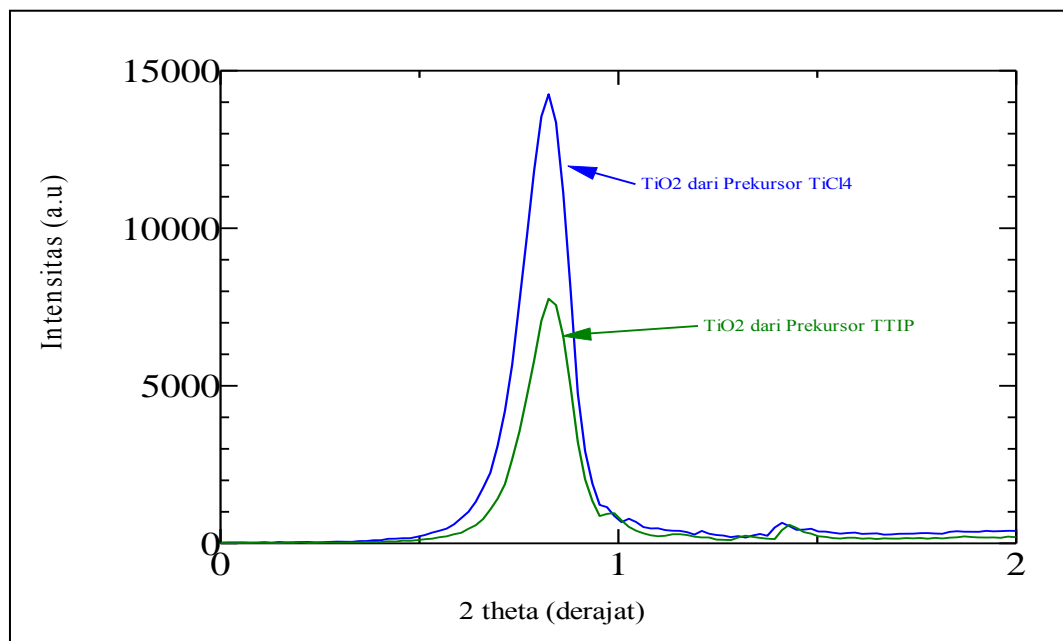


Gambar 4.18. Pengaruh jenis prekursor terhadap pola XRD berttheta tinggi



Gambar 4.19. Pengaruh jenis prekursor terhadap fraksi berat setiap kristal titania hasil sintesis

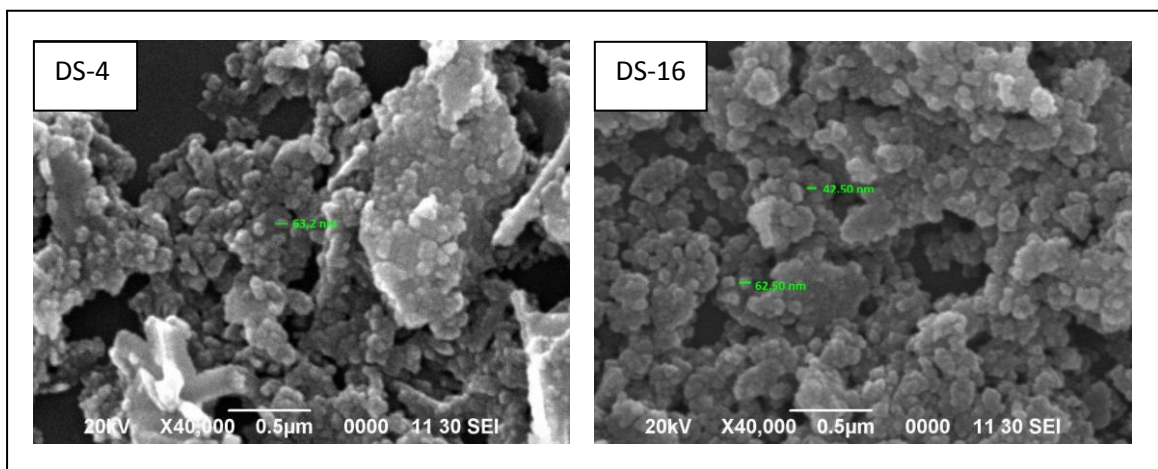
Penggunaan jenis prekursor yang berbeda dapat mempengaruhi pola XRD yang bertheta rendah. Menurut Janitabar (2010), *peak* yang berada pada theta 0,5-1 mengindikasikan bahwa titania hasil sintesis memiliki struktur *mesoporous*. Pada **Gambar 4.20** dapat terlihat bahwa intensitas yang kuat diberikan pada kisaran 2 theta sebesar 0,5-1. Hal ini memungkinkan bahwa kedua titania baik yang berasal dari prekursor TiCl_4 maupun prekursor TTIP memiliki struktur *mesoporous*.



Gambar 4.20. Pengaruh jenis prekursor terhadap pola XRD bertheta rendah

Penggunaan prekursor yang berbeda juga memberikan morfologi, ukuran partikel dan rasio komposisi Ti dan O yang berbeda, seperti yang terlihat pada **Gambar 4.21**, **Tabel 4.8** dan **Tabel 4.9**. Penggunaan prekursor TiCl_4 memberikan ukuran partikel merata yang cenderung lebih kecil dibandingkan penggunaan prekursor TTIP. Perbedaan ukuran partikel ini dapat diidentifikasi dari tekstur halus tidaknya padatan titania yang diperoleh. Hal ini karena titania yang dihasilkan dari prekursor TiCl_4 memiliki tekstur lebih halus padatnya dibandingkan titania yang dihasilkan dari prekursor TTIP.

Rasio komposisi Ti dan O yang semakin kecil (komposisi O yang jauh lebih banyak dibandingkan komposisi Ti) akan memperbesar kemungkinan terbentuknya *network* Ti-O. Sampel titania DS-4 (titania yang dihasilkan dari prekursor TiCl_4) memiliki nilai rasio komposisi Ti dan O yang cenderung lebih kecil dibandingkan dengan sampel titania DS-16 (titania yang dihasilkan dari prekursor TTIP). Hal ini mengindikasikan bahwa sampel titania DS-4 (titania yang dihasilkan dari prekursor TiCl_4) memiliki *network* Ti-O yang cenderung lebih banyak dibandingkan dengan sampel titania DS-16 (titania yang dihasilkan dari prekursor TTIP).



Gambar 4.21. Pengaruh jenis prekursor terhadap morfologi dan ukuran partikel: (DS-4) titania yang dihasilkan dari prekursor TiCl_4 , (DS-16) (titania yang dihasilkan dari prekursor TTIP)

Tabel 4.8. Pengaruh jenis prekursor terhadap ukuran partikel

Sampel	Ukuran Partikel (nm)	
	Rerata	Terbesar
TiO_2 dari prekursor TiCl_4	62,4	73,4
TiO_2 dari prekursor TTIP	71,8	77,1

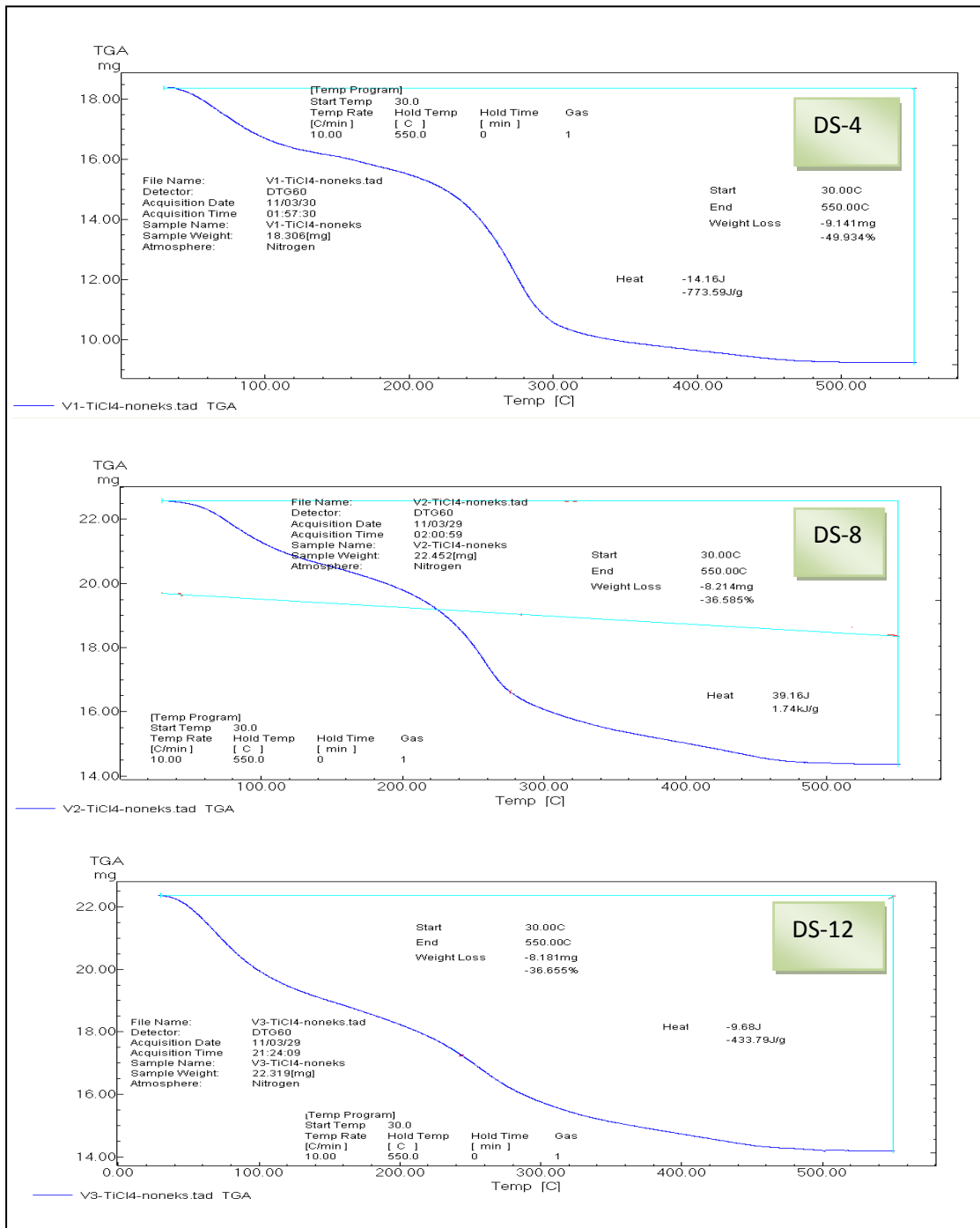
Tabel 4.9. Pengaruh jenis prekursor terhadap persentase massa Ti dan O

Sampel	Persentase Massa (%)		
	Ti	O	Ti/O
TiO ₂ dari prekursor TiCl ₄	9,38	35,76	0.2623
TiO ₂ dari prekursor TTIP	18,35	34,96	0.5249

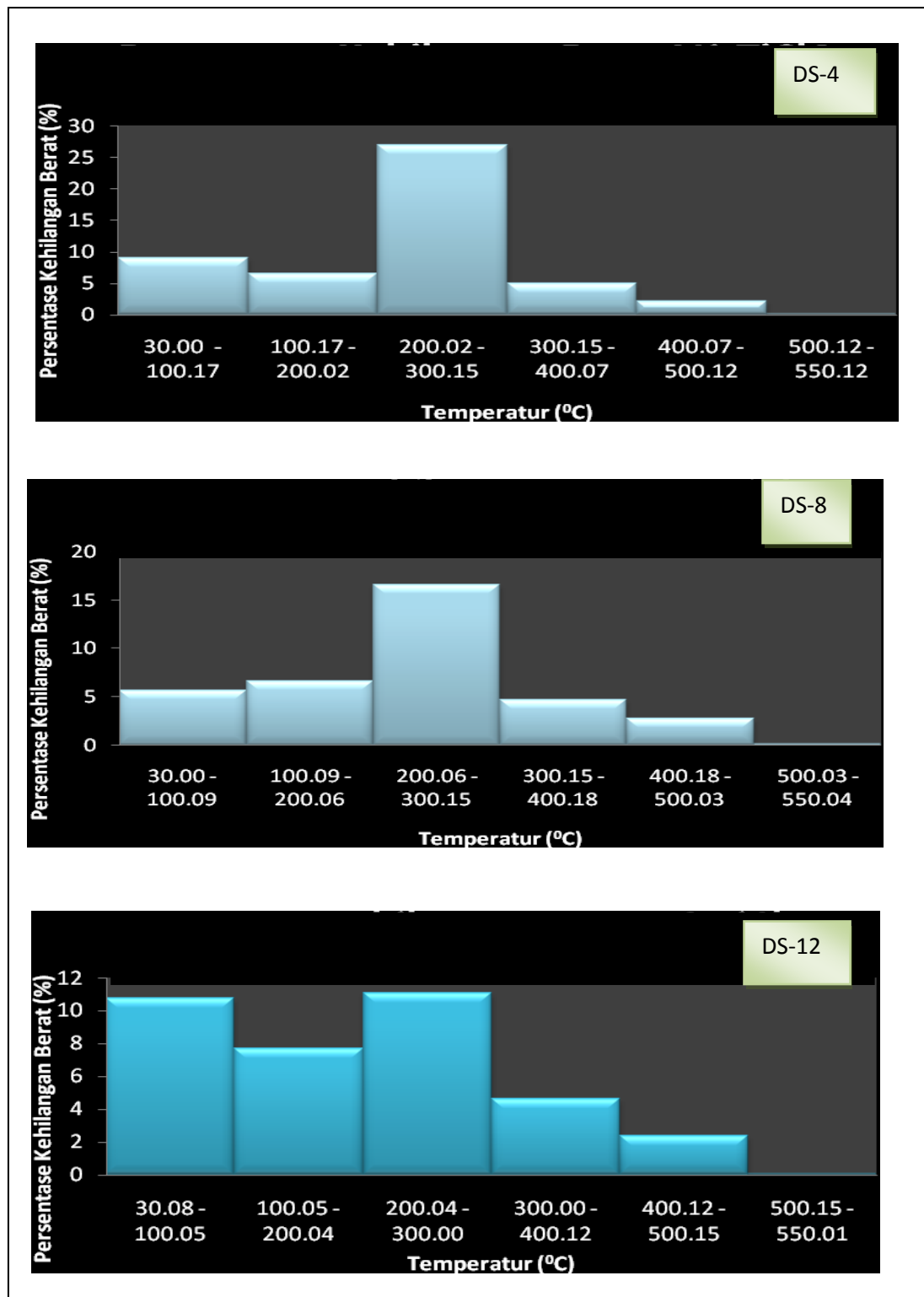
4.7 Pengaruh Rasio Mol TiCl₄/Aseton terhadap NH₃/Aseton pada Preparasi Titania Nanoporous

Variasi ini dilakukan dengan menggunakan rasio mol TiCl₄/aseton terhadap mol NH₃/aseton sebesar 1:400, 2:400 dan 3:400. Proses preparasi titania dilakukan tanpa melalui ekstraksi sebelum dikalsinasi. Penggunaan rasio mol TiCl₄/aseton terhadap mol NH₃/aseton yang berbeda dimaksudkan untuk melihat perbedaan karakter titania yang diperoleh.

Suhu kalsinasi yang digunakan dalam preparasi sebesar 500⁰C. Hal ini karena suhu ini terjadi transformasi fasa amorf menjadi fasa kristalin, seperti yang terlihat pada **Gambar 4.22**. Suhu transformasi dari fasa amorf menjadi fasa kristalin diperlihatkan dari kurva TGA yang memiliki kurva yang *steady state* pada suhu sekitar 500⁰C. Pada kurva TGA-DTA dapat terlihat persentase kehilangan berat pada interval suhu 300⁰C-400⁰C, memiliki persentase kehilangan berat yang semakin rendah dengan semakin besarnya rasio mol TiCl₄/aseton terhadap mol NH₃/aseton yang digunakan, seperti yang terlihat pada **Gambar 4.23**. Interval suhu 300⁰C-400⁰C merupakan suhu terjadinya dekomposisi senyawa NH₄Cl sebagai pembentuk pori pada titania. Hal ini menunjukkan bahwa semakin besar rasio mol TiCl₄/aseton terhadap mol NH₃/aseton yang digunakan akan memperkecil kemungkinan jumlah NH₄Cl yang dapat dihilangkan dari sistem *core-shell* dan bahkan memperkecil pori-pori yang terbentuk.

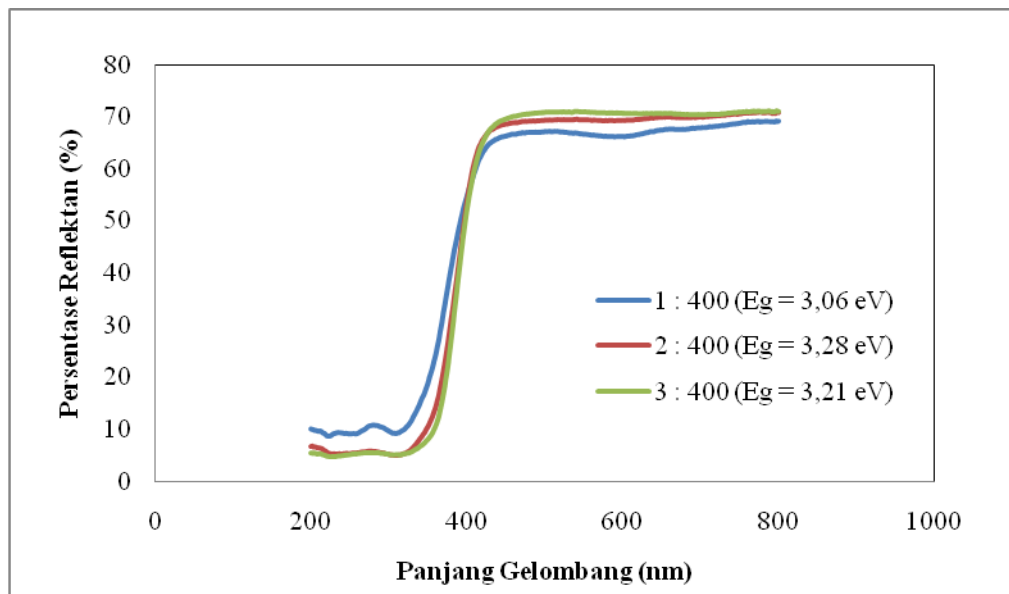


Gambar 4.22. Pengaruh rasio mol TiCl_4 /aseton terhadap mol NH_3 /aseton terhadap analisis TGA: (DS-4) 1:400, (DS-8) 2:400, (DS-12) 3:400



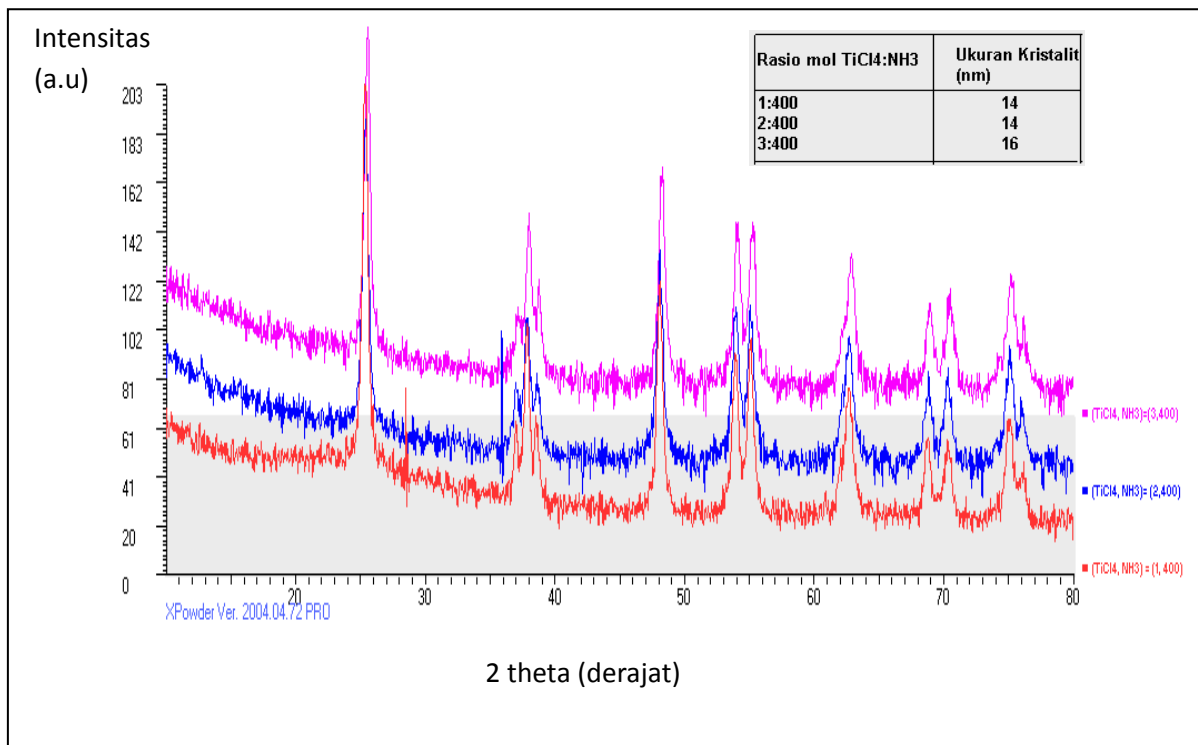
Gambar 4.23. Pengaruh rasio mol TiCl_4 /aseton terhadap mol NH_3 /aseton pada persentase kehilangan berat: (DS-4) 1:400, (DS-8) 2:400, (DS-12) 3:400

Penggunaan variasi rasio mol TiCl_4 /aseton terhadap mol NH_3 /aseton dapat menghasilkan nilai energi celah pita yang khas dimiliki pada semikonduktor titania. Hal ini dapat terlihat dari spektra DRS UV-Vis pada **Gambar 4.24**. Sampel titania DS-4 (rasio mol TiCl_4 /aseton terhadap mol NH_3 /aseton sebesar 1:400) memiliki nilai energi celah pita sebesar 3,06 eV. Sampel titania DS-8 (rasio mol TiCl_4 /aseton terhadap mol NH_3 /aseton sebesar 2:400) memiliki nilai energi celah pita sebesar 3,28 eV. Sampel titania DS-12 (rasio mol TiCl_4 /aseton terhadap mol NH_3 /aseton sebesar 3:400) memiliki nilai energi celah pita sebesar 3,21 eV.



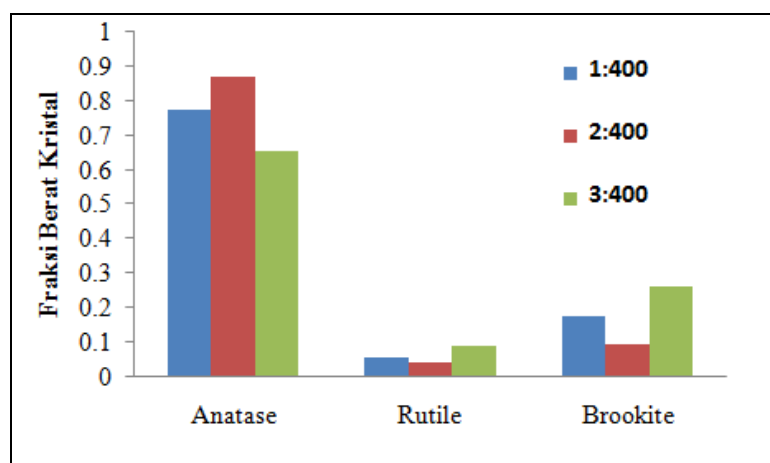
Gambar 4.24. Pengaruh rasio mol TiCl_4 /aseton terhadap mol NH_3 /aseton pada spektra DRS UV-Vis TiO_2

Pada **Gambar 4.25** terlihat bahwa ukuran kristalit anatase cenderung meningkat seiring dengan meningkatnya rasio mol TiCl_4 /aseton terhadap mol NH_3 /aseton. Hal ini kemungkinan diakibatkan oleh meningkatnya jumlah Ti yang terkandung dalam reaksi pencampuran TiCl_4 dengan NH_3 seiring dengan peningkatan penggunaan rasio mol TiCl_4 /aseton terhadap mol NH_3 /aseton, sehingga ukuran kristalit anatase yang terbentuk akan cenderung semakin besar pula.



Gambar 4.25. Pengaruh rasio mol TiCl₄/aseton terhadap mol NH₃/aseton pada pola XRD bertheta tinggi

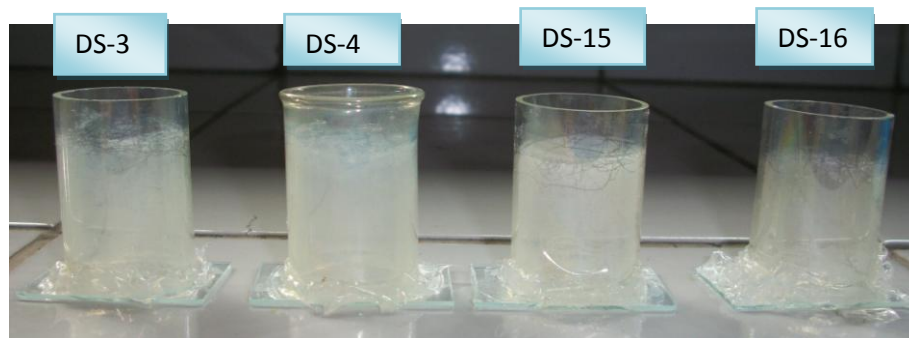
Hasil perhitungan fraksi berat setiap fasa kristalit titania hasil sintesis dengan rasio mol TiCl₄ terhadap NH₃ sebesar 1:400, 2:400 dan 3:400, dapat terlihat pada **Gambar 4.26.**



Gambar 4.26. Pengaruh rasio mol TiCl₄/aseton terhadap NH₃/aseton pada fraksi berat setiap kristal titania hasil sintesis

4.8 Immobilisasi Titania Hasil Sintesis

Evaluasi aktivitas titania hasil sintesis dilakukan pada titania yang dihasilkan dari jenis prekursor TiCl_4 dan TTIP. Formula titania yang digunakan adalah rasio mol prekursor/aseton terhadap NH_3 /aseton sebesar 1:400, baik dengan atau tanpa melalui ekstraksi sebelum dilakukan kalsinasi. Immobilisasi titania dilakukan dengan cara metode *dip-coating* atau pencelupan dengan kecepatan tarik 10 detik/cm. Pelapisan titania pada gelas dilakukan sebanyak 20 kali. Foto titania hasil immobilisasi dapat terlihat pada **Gambar 4.27**.



Keterangan: DS-3 = TiO_2 dari $\text{TiCl}_4:\text{NH}_3$ (1:400), ekstraksi
 DS-4 = TiO_2 dari $\text{TiCl}_4:\text{NH}_3$ (1:400), non ekstraksi
 DS-15 = TiO_2 dari TTIP: NH_3 (1:400), ekstraksi
 DS-16 = TiO_2 dari TTIP: NH_3 (1:400), non ekstraksi

Gambar 4.27. Titania yang telah diimmobilisasi pada bagian dalam gelas

4.9 Evaluasi Aktivitas Fotokatalitik

Pada penelitian ini, pengujian aktivitas fotokatalitik dilakukan dengan melihat kemampuan degradasi titania hasil sintesis terhadap senyawa *methylene blue*.

Untuk mengevaluasi aktivitas fotokatalisis, pengujian dilakukan pada empat kondisi yang berbeda, yakni:

kontrol : *methylene blue* tanpa titania, lampu UV *black light* tidak menyala

fotolisis : *methylene blue* tanpa titania, lampu UV *black light* menyala

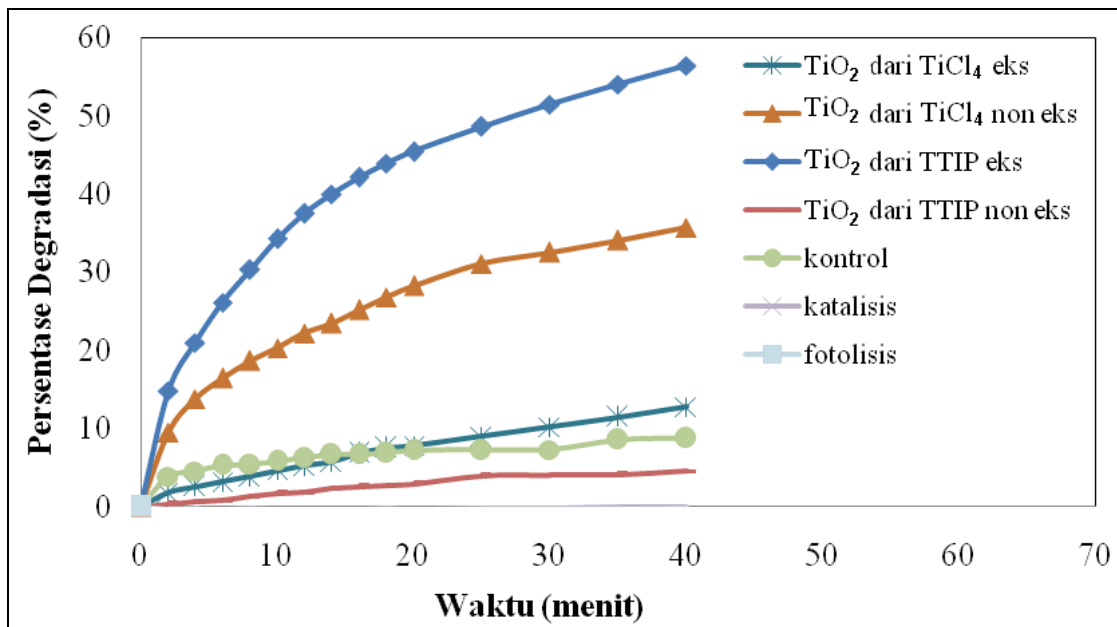
katalisis : *methylene blue* dengan titania, lampu UV *black light* tidak menyala

fotokatalisis : *methylene blue* dengan titania, lampu UV *black light* menyala

Pada masing-masing kondisi percobaan tersebut selama waktu observasi dilakukan pengukuran spektra UV-Vis terhadap larutan contoh selama selang waktu tertentu. Dari data spektra tersebut diperoleh dinamika perubahan adsorbansi *methylene blue* (MB) pada panjang gelombang 666 nm (λ_{\max}) yang menggambarkan perubahan konsentrasi MB selama pengamatan.

Titania yang dievaluasi aktivitasnya adalah DS-3 (TiO_2 dari TiCl_4 melalui ekstraksi), DS-4 (TiO_2 dari TiCl_4 tanpa melalui ekstraksi), DS-15 (TiO_2 dari TTIP melalui ekstraksi), dan DS-16 (TiO_2 dari TTIP tanpa melalui ekstraksi). Nilai persentase degradasi diambil dari pengukuran absorbansi senyawa *methylene blue* selama selang waktu 2 menit mulai dari menit ke-0 hingga menit ke-20 dan selang waktu 5 menit mulai dari menit ke-20 hingga menit ke-40.

Dinamika persentase pengukuran *methylene blue* menunjukkan bahwa keadaan kontrol, fotolisis dan katalisis menunjukkan persentase pengurangan yang relatif kecil, yakni dibawah 10%, seperti yang terlihat pada **Gambar 4.28**. Sementara pengurangan yang cukup besar ditunjukkan oleh percobaan dengan kondisi operasi fotokatalitik dari dua macam titania, yaitu film titania berkode DS-4 (TiO_2 dari TiCl_4 tanpa melalui ekstraksi) dan DS-15 (TiO_2 dari TTIP melalui ekstraksi), dimana masing-masing selama 40 menit dapat menurunkan konsentrasi MB sampai 35,67% dan 56,44%. Diluar dugaan fotokatalisis berkode DS-3 (TiO_2 dari TiCl_4 melalui ekstraksi) dan DS-16 (TiO_2 dari TTIP tanpa melalui ekstraksi) tidak menunjukkan aktivitas fotokatalitiknya.



Gambar 4.28. Persentase degradasi *methylene blue* terhadap waktu

BAB V

KESIMPULAN DAN SARAN

5.1 Kesimpulan

Preparasi nanopartikel titania telah dilakukan. Berdasarkan data yang diperoleh dapat disimpulkan bahwa:

- Kristal titania berstruktur *mesoporous* dapat diperoleh dari prekursor TiCl_4 yang dipreparasi melalui pembentukan sistem *core-shell* yang terdiri atas NH_4Cl sebagai *core* dan $\text{TiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O} \cdot \text{NH}_4\text{Cl}$ sebagai *shell* dalam media aseton beramonia.
- Kalsinasi dari *core-shell* yang didahului dengan ekstraksi sebelumnya, menghasilkan ukuran kristalit 12 nm, ukuran partikel rata-rata 69,9 nm, memiliki fasa kristal anatase, brookite dan rutile dengan fraksi berat masing-masing 0,612, 0,284, dan 0,104, luas permukaan 28,015 m^2/g , total volume pori 0,1218 cc/g , radius pori rata-rata 8,693 nm.
- Kalsinasi dari *core-shell* yang didahului dengan ekstraksi sebelumnya, menghasilkan ukuran kristalit 14 nm, ukuran partikel rata-rata 62,4 nm, memiliki fasa kristal anatase, brookite dan rutile dengan fraksi berat masing-masing 0,773, 0,173, dan 0,054, luas permukaan 33,802 m^2/g , total volume pori 0,1217 cc/g , radius pori rata-rata 7,199 nm.
- Dalam degradasi senyawa *methylene blue*, kondisi fotokatalitik oleh sampel TiO_2 dari prekursor TTIP yang didahului ekstraksi sebelum dikalsinasi menghasilkan persentase degradasi tertinggi yakni sebesar 56,43%.

5.2 Saran

Penelitian ini masih memiliki banyak kekurangan, sehingga diperlukan penelitian lebih lanjut terhadap preparasi nanopartikel titania, antara lain:

- Perlu dilakukan variasi mol NH_3 untuk mengatur pembentukan pori sehingga dapat memperbesar luas permukaan titania.
- Perlu dilakukan karakterisasi menggunakan TEM untuk melihat morfologi internal dari *core-shell* dan titania yang diperoleh.

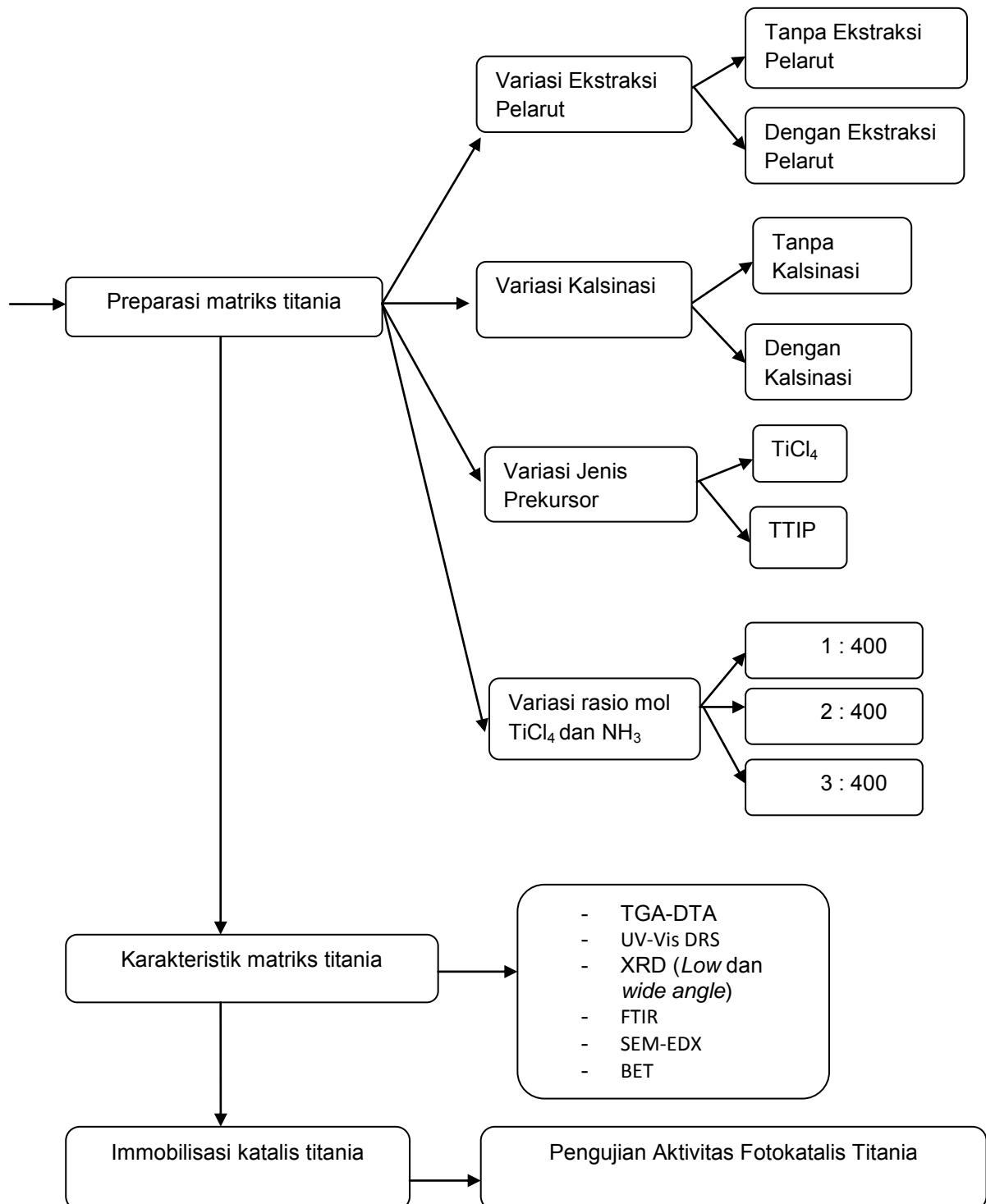
DAFTAR PUSTAKA

- Abdullah, M., Khairurijal. (2010). *Karakterisasi Nanomaterial: Teori, Penerapan, dan Pengolahan Data*. Bandung: CV Rezek Putera
- Abonen, P. (2001). *Aerosol Production and Crystalization of Titanium Dioxide from Metal Alkoxide Droplet*. Finland: Technical Research Centre
- Addamo, M., Bellardita, M., Paola, A.D., dan Palmisano, L. (2006). *Preparation and Photoactivity of Nanostructured Anatase, rutile dan Brookite TiO₂ Thin Film*. The Royal Society of Chemistry. Chem.Commun.4943-4945
- Adhi, P. H. (2010). *Preparasi dan Karakterisasi Suspensi Nanopartikel TiO₂ Berbasis Medium Air*. Tesis. Depok: Departemen Kimia FMIPA UI.
- Cassaignon, S., Koelsch, M., Jolivet, J.P. (2007). *From TiCl₃ to TiO₂ Nanoparticle (anatase, brookite, and rutile): Thermohydrolysis and Oxidation in Aqueous Medium*. Journal of Physics and Chemistry of Solid 68.695-700.
- Chen, Y., Wang, K. dan Lou, L. (2004). *Preparation and Application of TiO₂ Photocatalysis Sensor for Chemical Oxygen Demand Determination in Water Research*. J.Photochem.Photobiol. A: Chemistry, 163, 281.
- Dmitry V. Bavykin and Frank C. Walsh. (2010). *Titanate and Titania Nanotubes Synthesis, Properties and Applications*. RSC Nanoscience & Nanotechnology No. 12. Thomas Graham House, Science Park, Milton Road, Cambridge CB4 0WF, UK
- Gates B.C, (1992). *Catalytic Chemistry*. New York: John Wiley and sons Inc.
- Harper, J.C., Christensen, P.A., Egerton, T.A., Curtis, T.P., dan Gunlazuardi, J. 2001. *Effect of Catalyst Type on the Kinetics of the Photoelectrochemical Disinfection of Water Inoculated with E.coli*. 31. 623-628.
- Hoffmann, M.R., et al. (1995). *Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis*. Chemical Reviews. 95 (1). 69-96.
- Hosokawa, M., Nogi, K., Naito, M., Yokoyama, T. 2007. *Nanoparticle Technology Handbook*. Oxford: Elsevier B.V.
- Hui, Z., DeQian, L., GaoSong, S., 1 ZhongYong, Y. (2009). *A simple method to prepare titania nanomaterials of core-shell structure, hollow nanospheres and*

- mesoporous nanoparticles*. Science in China Series B: Chemistry. SCIENCE IN CHINA PRESS. Springer.
- Janitabar Darzi, S., Mahjoub, A., Nilchi, A. (2010). *Synthesis of Spongelike Mesoporous Anatase and its Photocatalytic Properties*. Iran. J. Chem. Chem. Eng. Vol. 29, No. 2
- Ling, C.M., Mohamed, A.R., Bhatia, A. (2005). *Photodegradation Kinetics of Phenol and Methylene Blue Dye Present in Water Stream Over Immobilized Film TiO₂ Catalyst*. AJCHE, Vol. 5, No. 2, 131-139.
- Luan, J., Pan, B., Paz, Y., Li, Y., Eu, X., Zhou, Z. (2009). *Structural, photophysical and Photocatalytic Properties of New Bi₂SbVO₇ under visible light irradiation*. Phys. Chem. 11, 6289-6298.
- Miller, J.M. (2000). *Separation Methods In Chemical Analysis*. New Jersey: A Wiley-Interscience Publication.
- Mahshid, S., Ghamsari, M. S., Askari, M., Afshar, N. dan Lahuti, S. (2006). *Synthesis of TiO₂ Nanoparticles by Hydrolysis and Peptization of Titanium Isopropoxide Solution*. *Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics*, V.9, N.2. p. 65-68.
- Nabok, A. (2000). *Organic and Inorganic Nanostructures*. Nanotechnology Series. Artech House.
- Santoso, I. (2010). *Pengembangan Sistem Sensor Chemical Oxygen Demand Berbasis Elektrofotokatalisis: Karakterisasi Elektroda TiO₂/FTO dan Respon Arus Cahaya Terhadap Beberapa Senyawa Organik*. Thesis. Depok: FMIPA UI.
- Satterfield, C. N. (1991). *Heterogenous Catalyst in Industrial Practice*, 2nd ed. New York: Mc Graw-Hill, Inc.
- Sing, K.W., Everet, D.H., Haul, R. A.W., Moscow, L., Pierotti, R.A., Rouqueol, J., Siemieniewska, T. (1985). *Reporting Physisorption Data For Gas/Solid Systems with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity*. Pure & Appl. Chem., Vol. 57, No. 4, pp. 603—619.
- Sounderya, N., Zhang, Y. (2008). *Use of Core/Shell Structured Nanoparticles for Biomedical Application*. Recent Patent on Biomedical Engineering. 34-42.

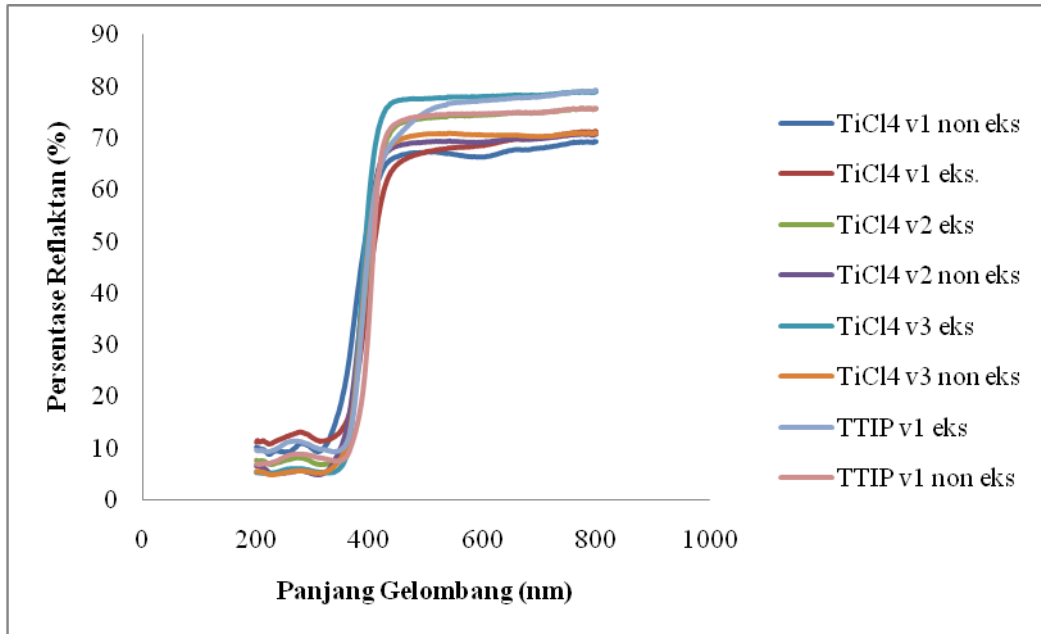
- Stamate, M., Lazar, G. (2007). *Application of Titanium Dioxide Photocatalysis to Create Self-Cleaning Materials*. Romanian Technical Science Academy. Volume 3.
- Takeuchi, Y. (2006). *Buku Teks Online: Pengantar Kimia*. Japan: Iwanamy Publishing Company.
- Tang, Z., Zhang, J., Cheng, Z, dan Zhang, Z. (2002). *Synthesis of Nanosized Rutile TiO₂ Powder at Low Temperature*. *Materials Chemistry and Physics*. 9319, 1-4
- Thamaphat, K., Limsuwa, P., Ngotawornhai, B. (2008). *Phase Characterization of TiO₂ Powder by XRD and TEM*. *Kasetsart J. (Nat. Sci)* 42 : 357-361.
- Wang, P., Wang, D., Li, H., Xie, T., Wang, H., dan Du, Z. (2007). *A Facile Solution-Phase Synthesis of High Quality Water-Soluble Anatase TiO₂ Nanocrystals*. *J. Colloid and Interface Science*, 314, 337-340.
- Xiaobo, C., Samuel S.M. (2007). *Titanium Dioxide Nanomaterials: Synthesis, Properties, Modifications, and Applications*". Berkeley National Laboratory, and University of California, Berkeley, California 94720. *Chem. Rev.* 2007, 107, 2891-2959.
- Xia, Y., Mokaya, R. (2005). *Hollowsphere of Crystalline Porous Metal Oxides: A Generalized Synthesis route via Nanocasting with Mesoporous Carbon Hollow Shells*. *J.Mater.Chem.*, 15, 3126-3131.
- Yin, Shu dan Sato, Tsugio. (2000). *Synthesis and Photocatalytic Properties of Fibrous Titania Prepared from Protonic Layered Tetratitanate Precursor in Supercritical Alcohols*. *Ind. Eng. Chem. Res.* 39, 4526-4530
- Yu, Z.Chuang, S.C. (2008). *The Effect of Pt on The Photocatalytic Degradation Pathway of Methylene Blue over TiO₂ under Ambient Conditions*. *Applied Catalysis B: Environmental* 83. 277-285.
- Zhang, D., Qi, L. (2005). *Synthesis of Mesoporous Titania Networks Consisting of Anatase Nnanowires by templating of Bacterial Cellulose Membranes*. *The Royal Society of Chemistry. Chem.Commun*, 2735-2737.
- Zhang, H., Banfield, J.F. (2000). *Understanding Polymorphic Phase Transformation Behaviour during Growth of Nanocrystalline Aggregates: Insight from TiO₂*. *J. Phys.Chem.B*, 104, 3481-348.

Lampiran 1. Diagram Alir Penelitian



Lampiran 2. Data DRS UV-Vis TiO₂

Grafik DRS UV Vis

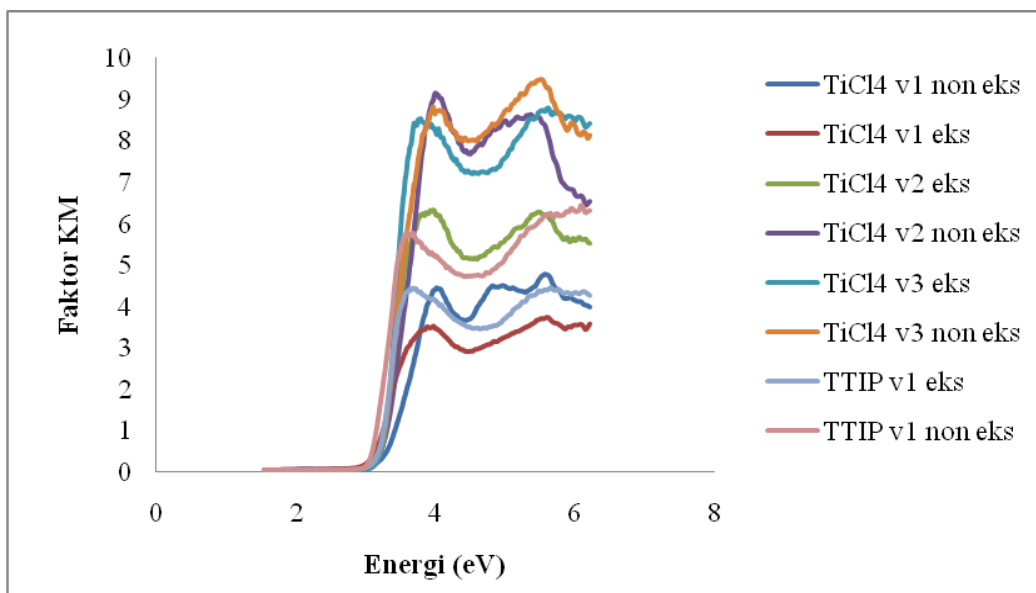


Keterangan: V1) TiCl₄/aseton : NH₃/aseton = 1:400

V2) TiCl₄/aseton : NH₃/aseton = 2:400

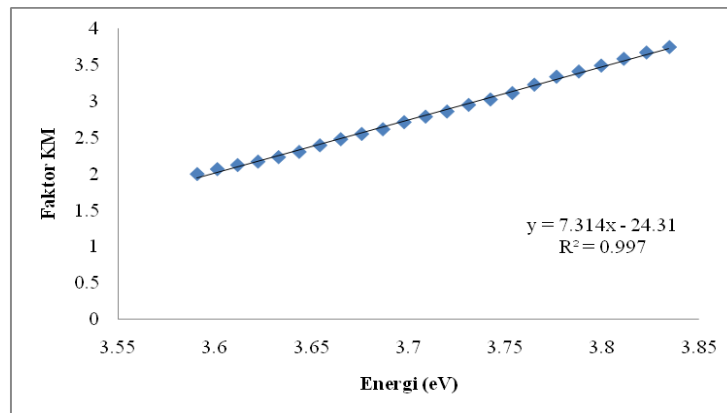
V3) TiCl₄/aseton : NH₃/aseton = 3:400

Grafik Kubelka-Munk

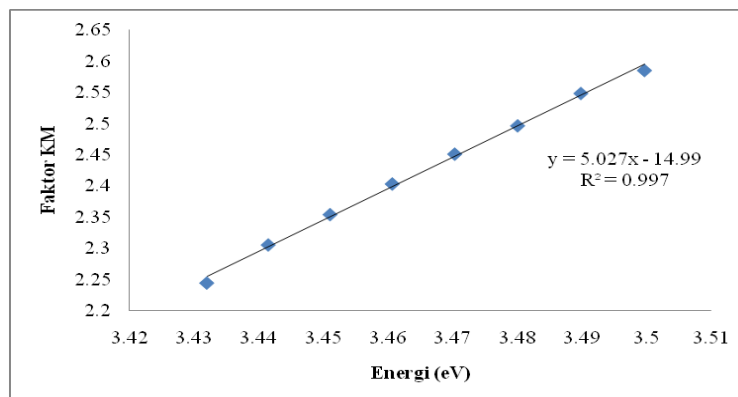


Energi celah (*band gap energy*) adalah nilai *intercept* dari persamaan garis linier grafik Kubelka-Munk

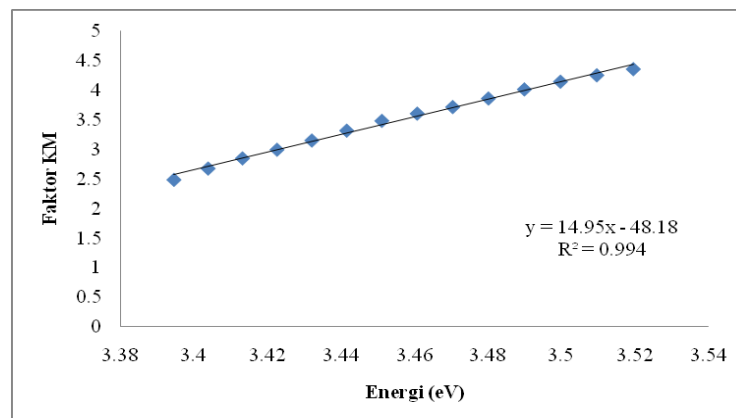
1. Grafik Kubelka-Munk dari TiO_2 dengan formula TiCl_4 V1 Non Ekstraksi



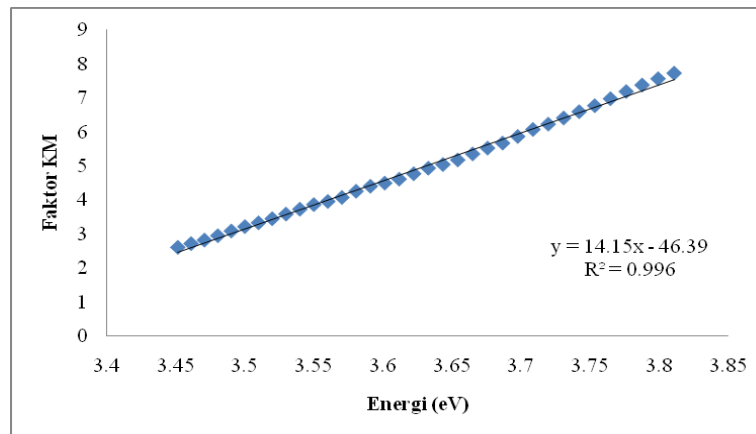
2. Grafik Kubelka-Munk dari TiO_2 dengan formula TiCl_4 V1 Ekstraksi



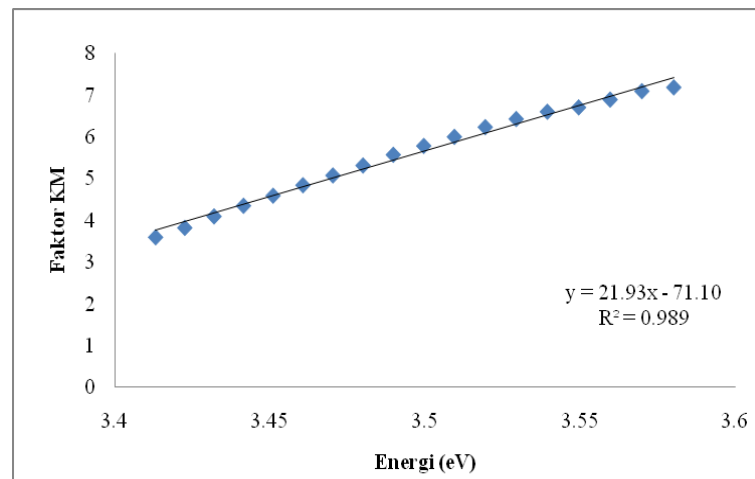
3. Grafik Kubelka-Munk dari TiO_2 dengan formula TiCl_4 V2 Ekstraksi



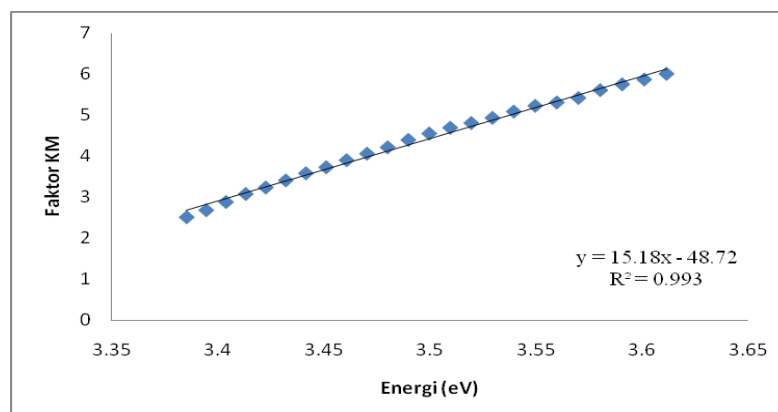
4. Grafik Kubelka-Munk dari TiO_2 dengan formula TiCl_4 V2 Non Ekstraksi

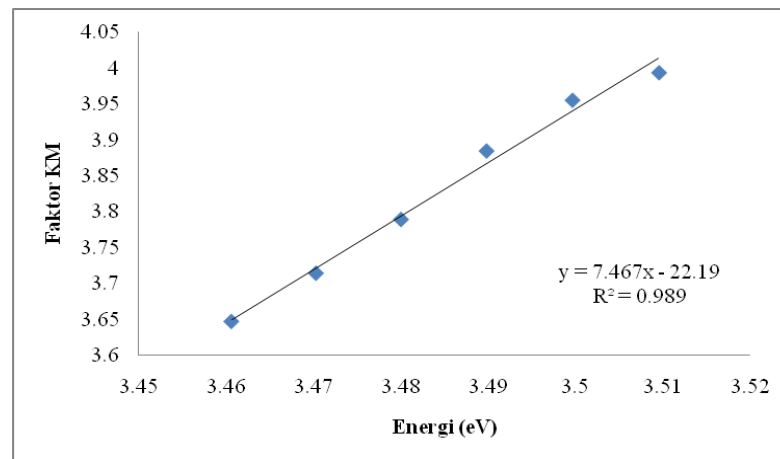
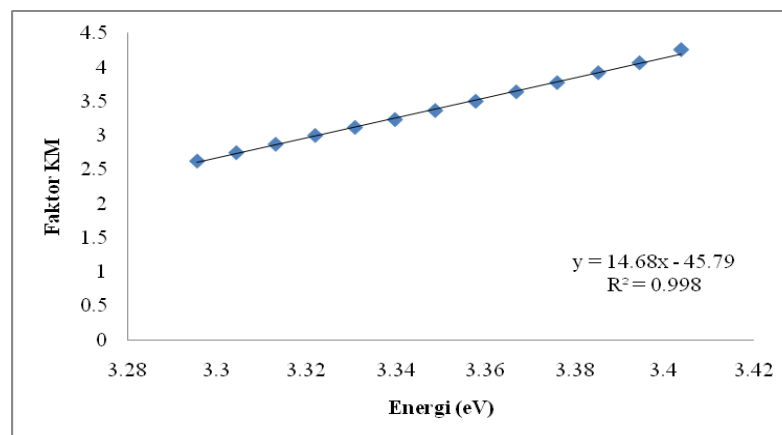


5. Grafik Kubelka-Munk dari TiO_2 dengan formula TiCl_4 V3 Ekstraksi



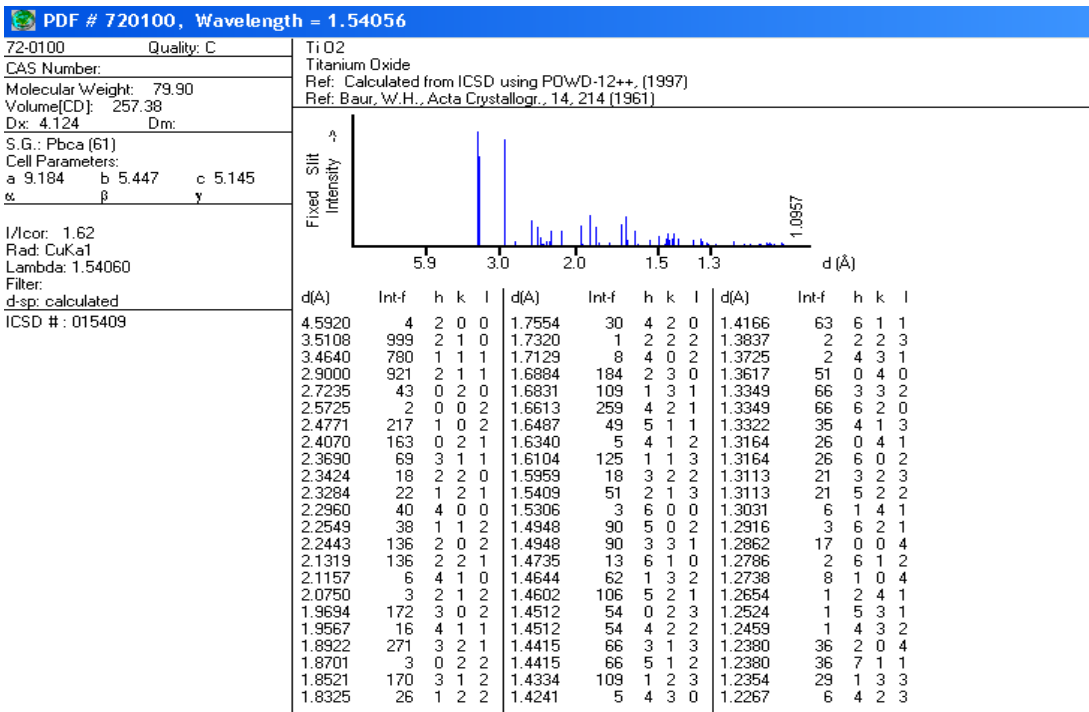
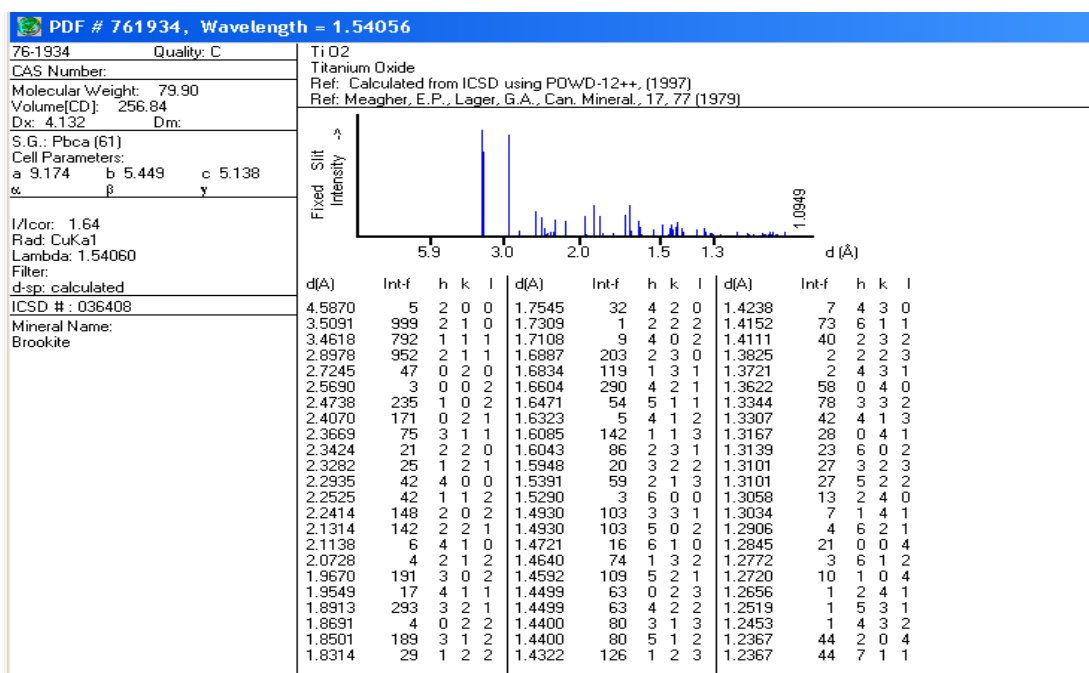
6. Grafik Kubelka-Munk dari TiO_2 dengan formula TiCl_4 V3 Non Ekstraksi



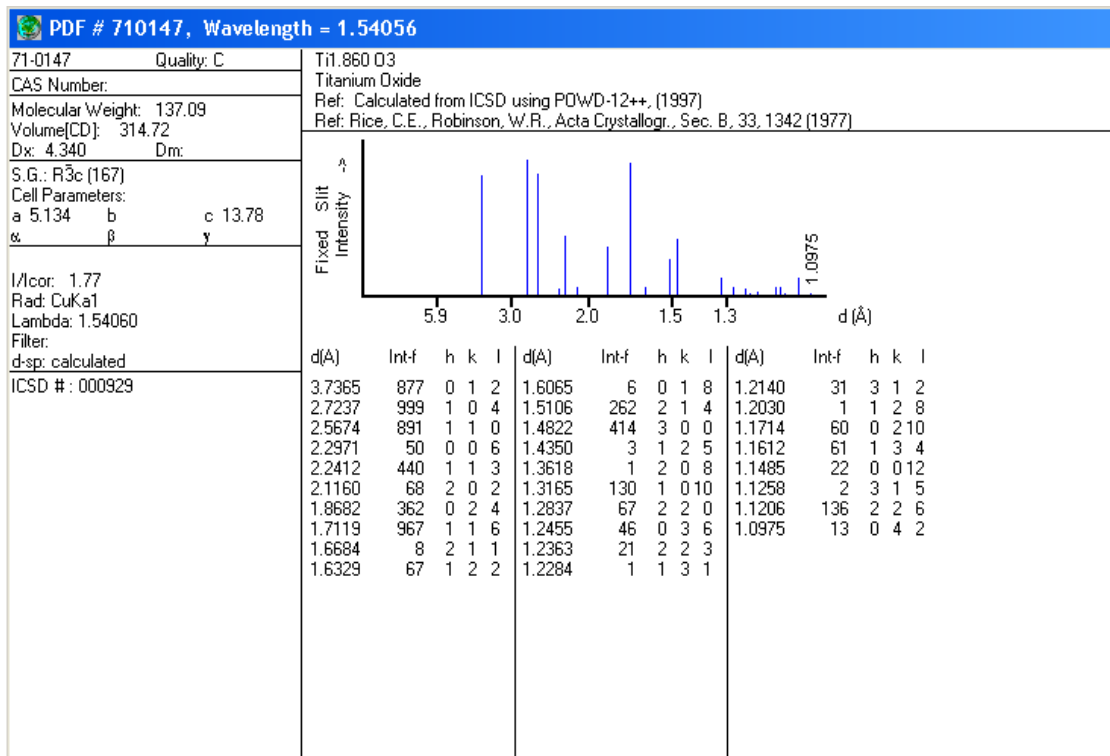
7. Grafik Kubelka-Munk dari TiO_2 dengan formula TTIP V1 Ekstraksi8. Grafik Kubelka-Munk dari TiO_2 dengan formula TTIP V1 Ekstraksi

Lampiran 3. Jenis Kristal Titania Hasil Sintesis dari Database PDF2.DAT

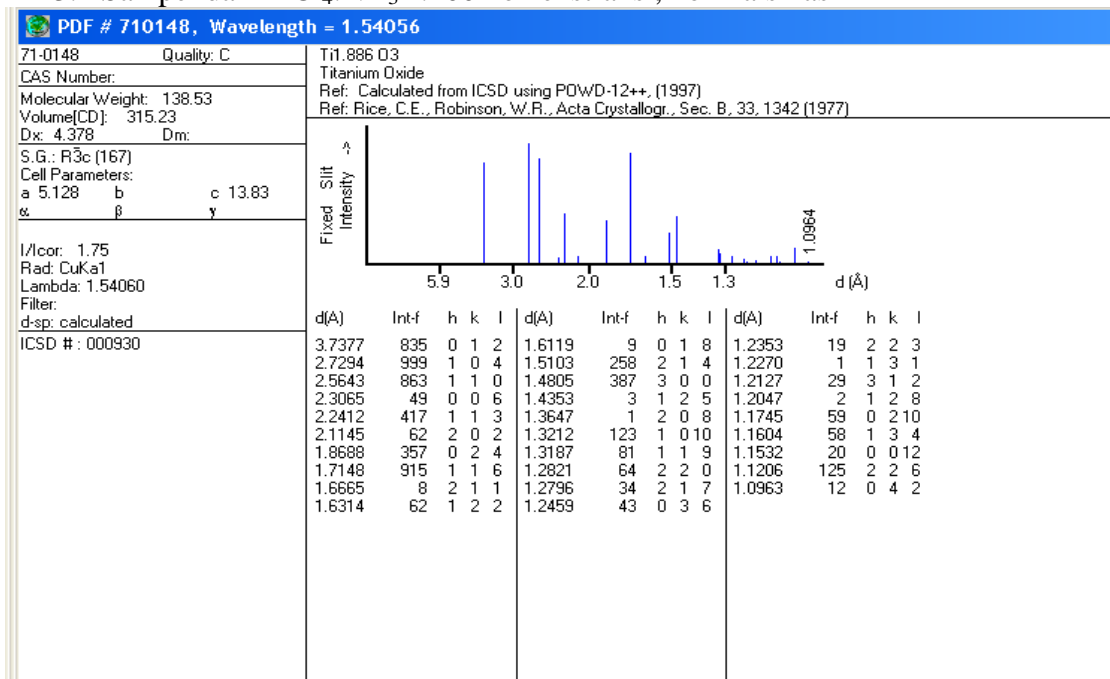
1. Sampel dari $\text{TiCl}_4:\text{NH}_3$ (1:400), ekstraksi, non kalsinasi

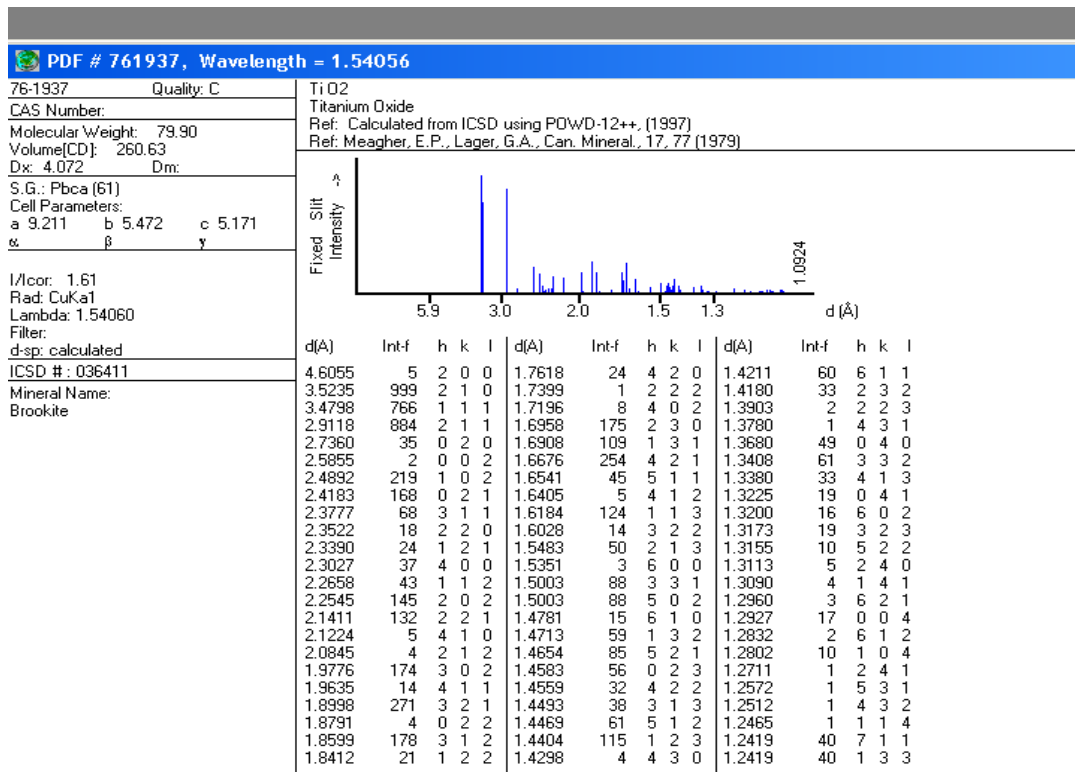
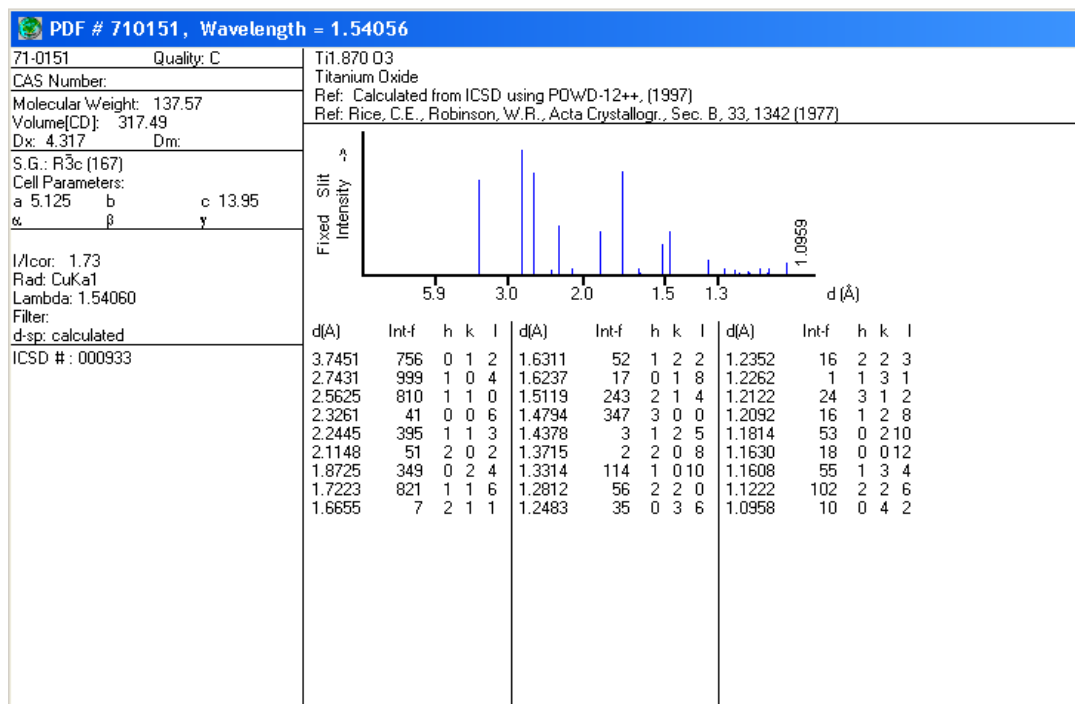


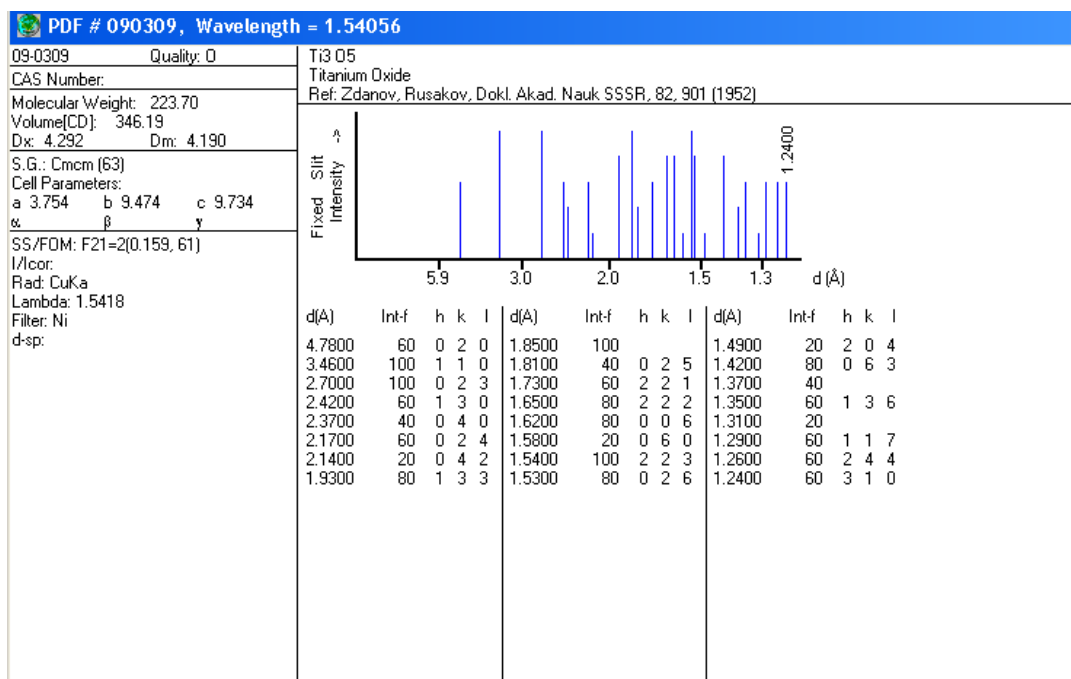
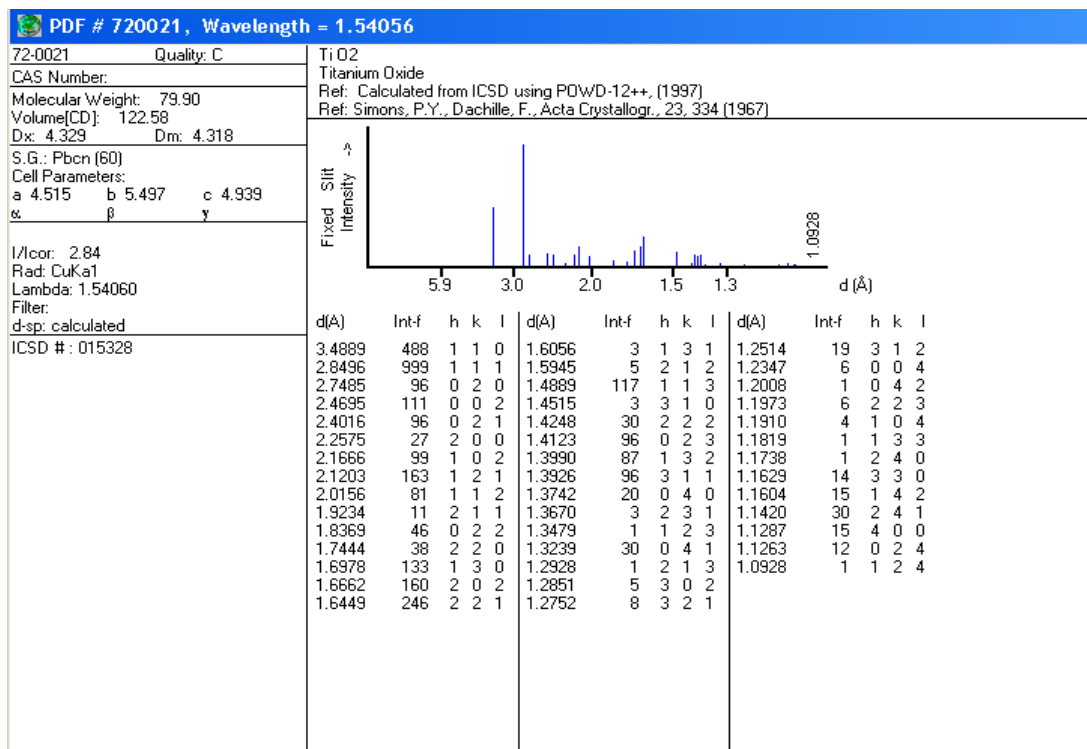
2. Sampel dari $\text{TiCl}_4:\text{NH}_3$ (1:400), non ekstraksi, non kalsinasi

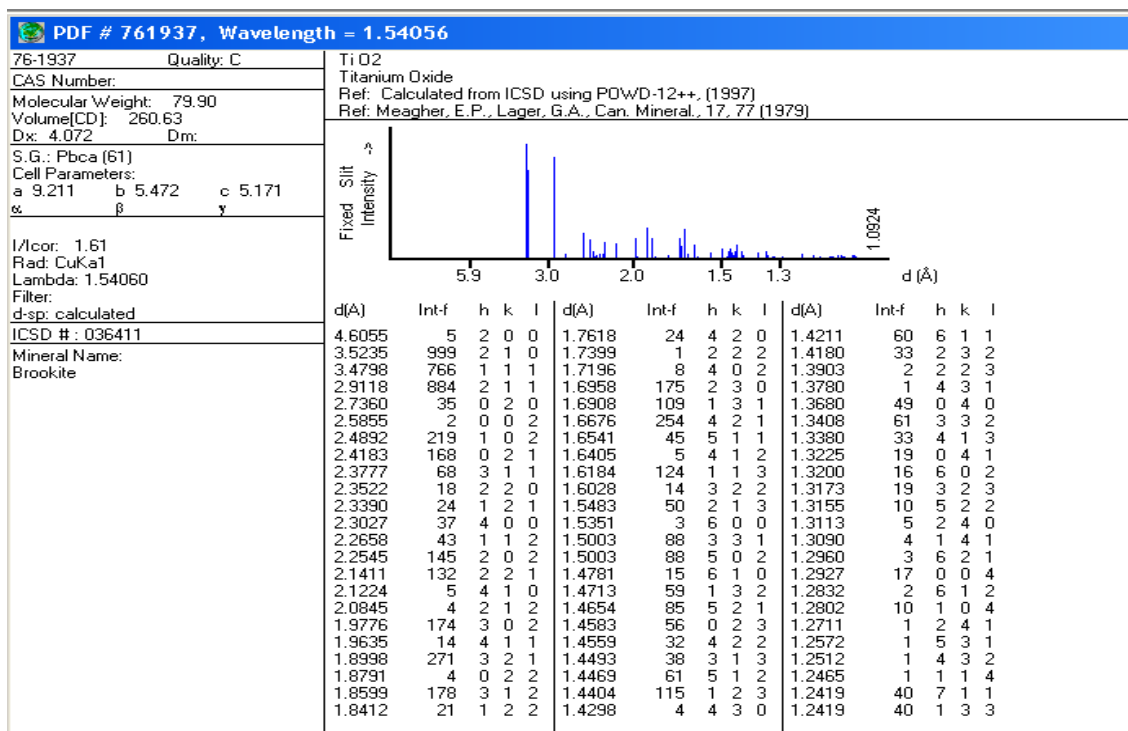
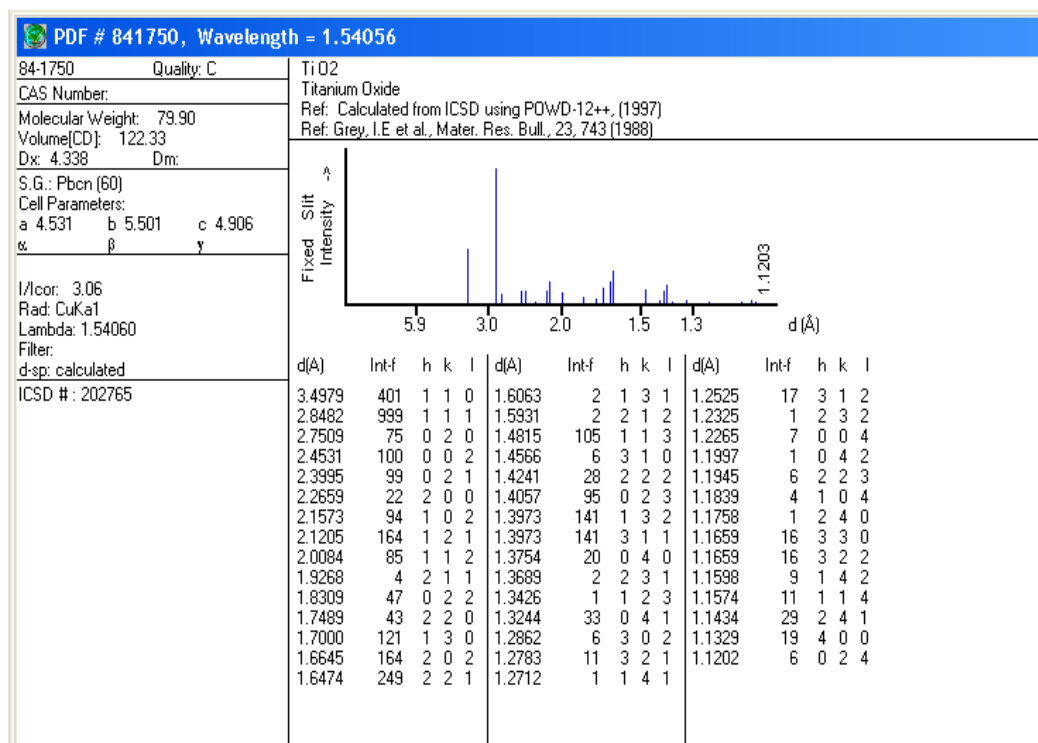


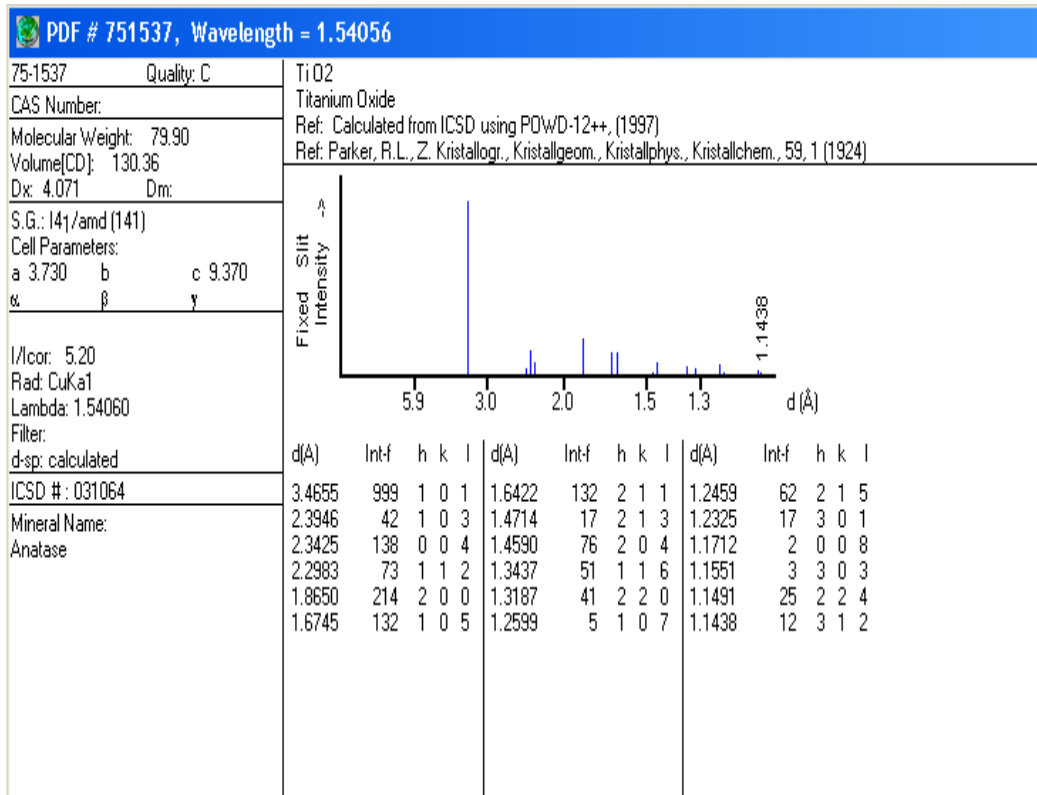
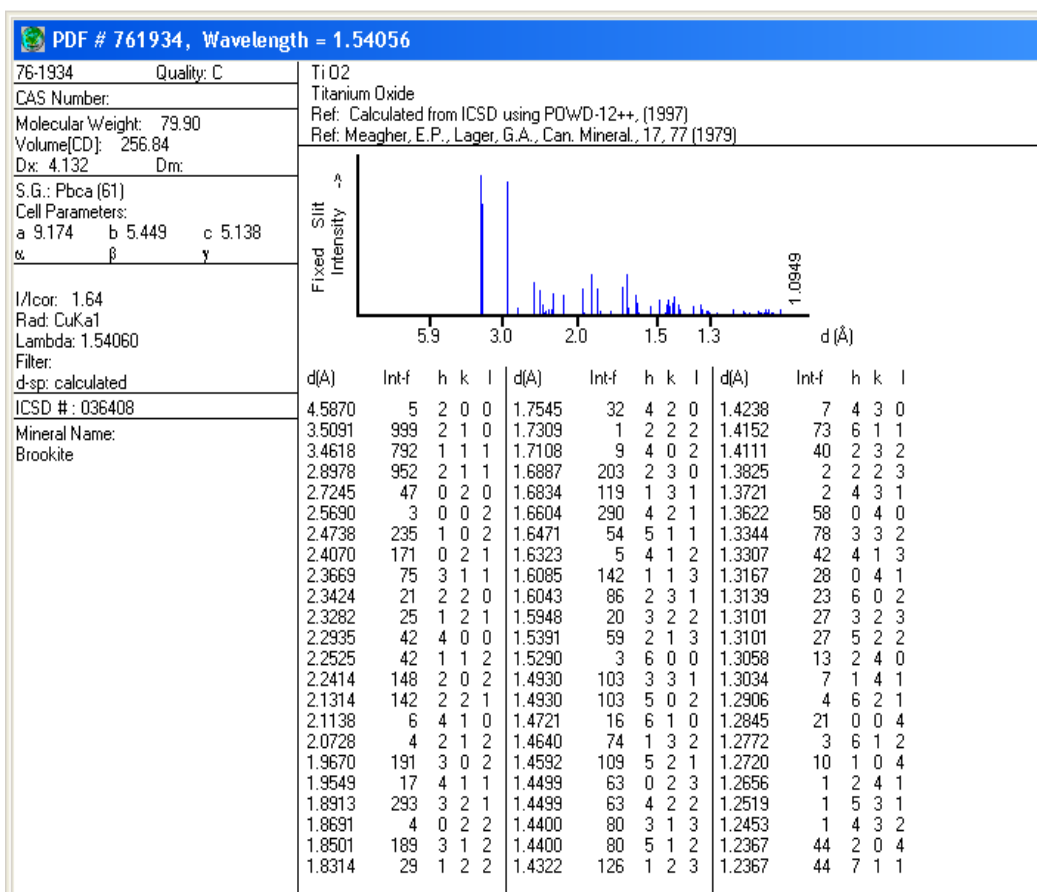
3. Sampel dari $\text{TiCl}_4:\text{NH}_3$ 2:400 non ekstraksi, non kalsinasi

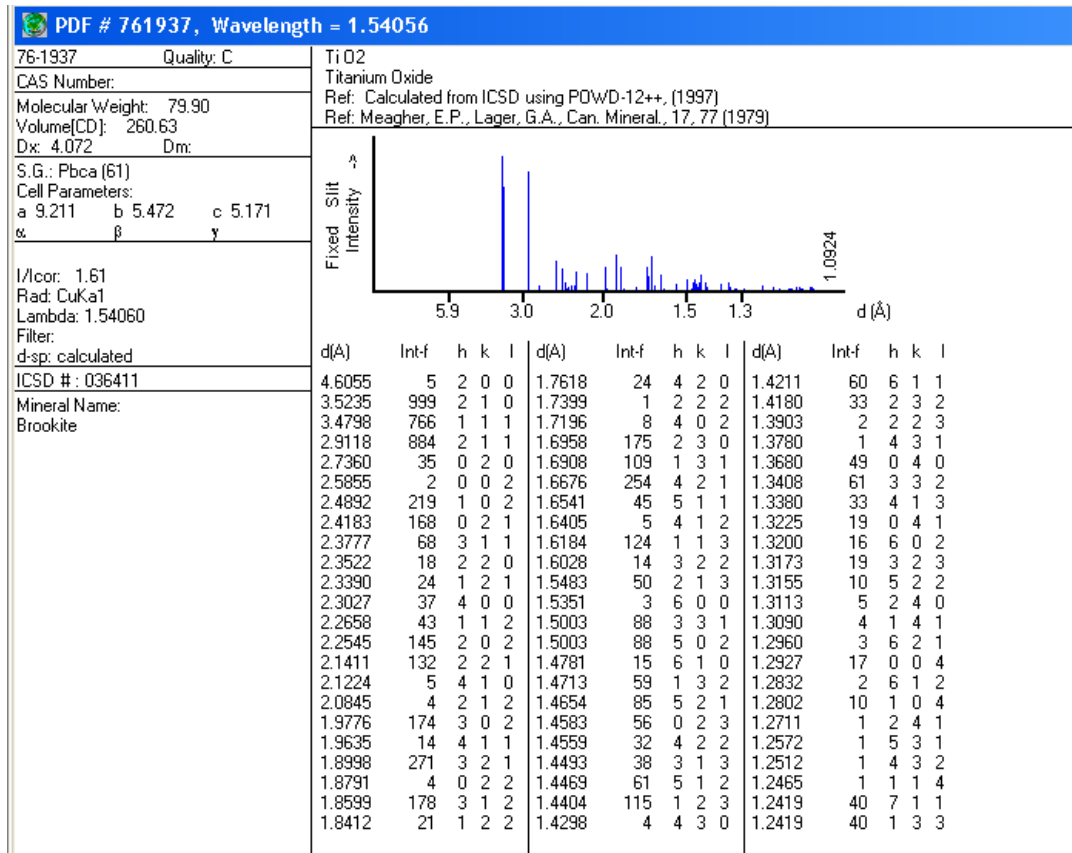
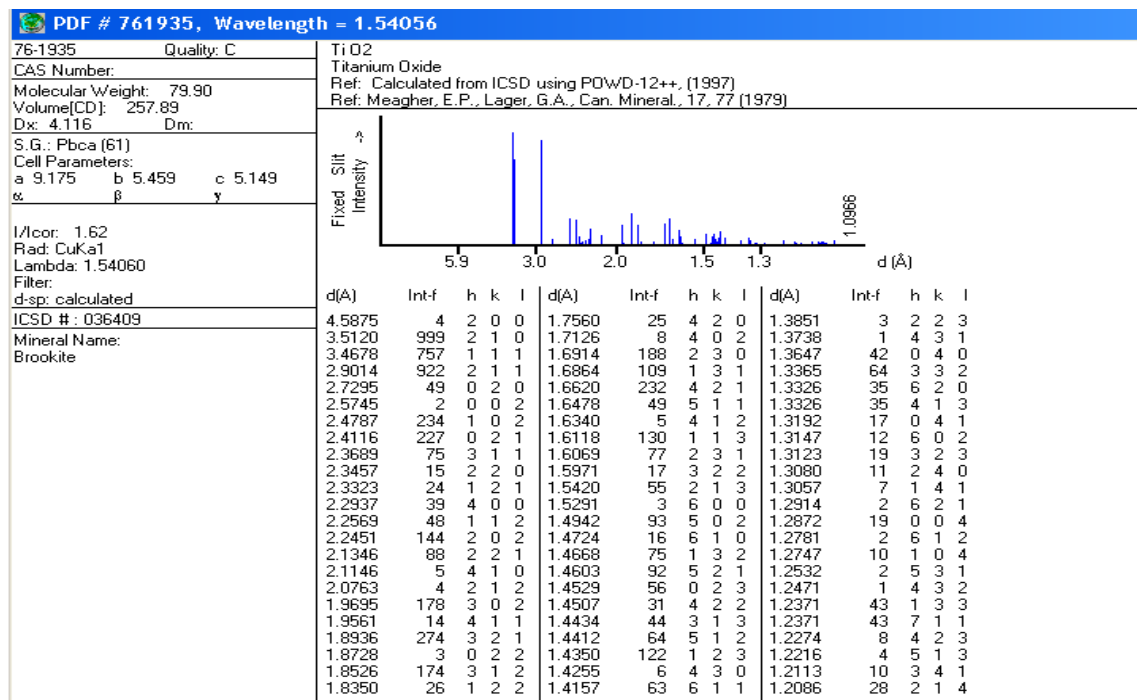


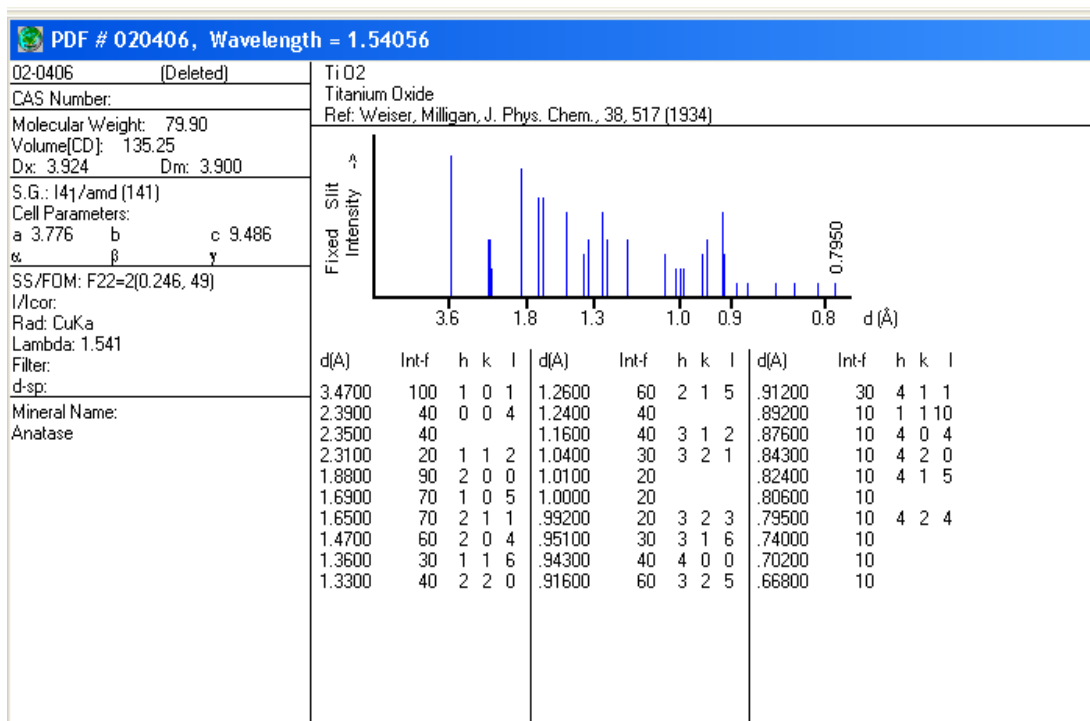
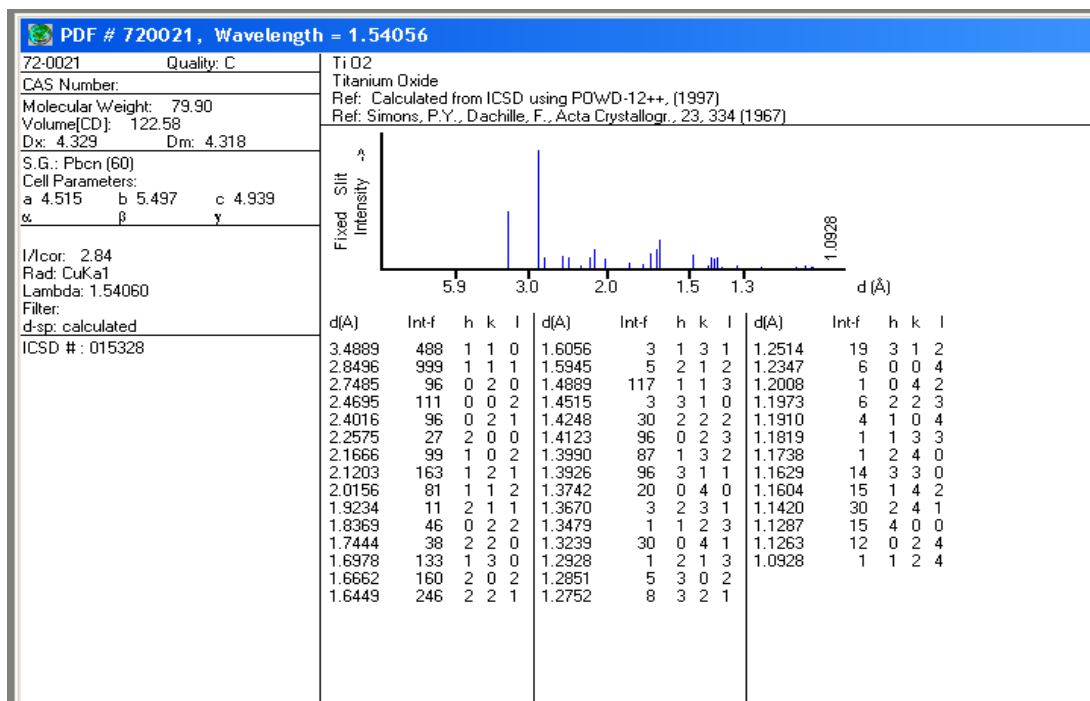
4. Sampel dari $\text{TiCl}_4:\text{NH}_3$ (3:400) ekstraksi, non kalsinasi5. Sampel dari $\text{TTIP}:\text{NH}_3$ 1:400 ekstraksi, non kalsinasi

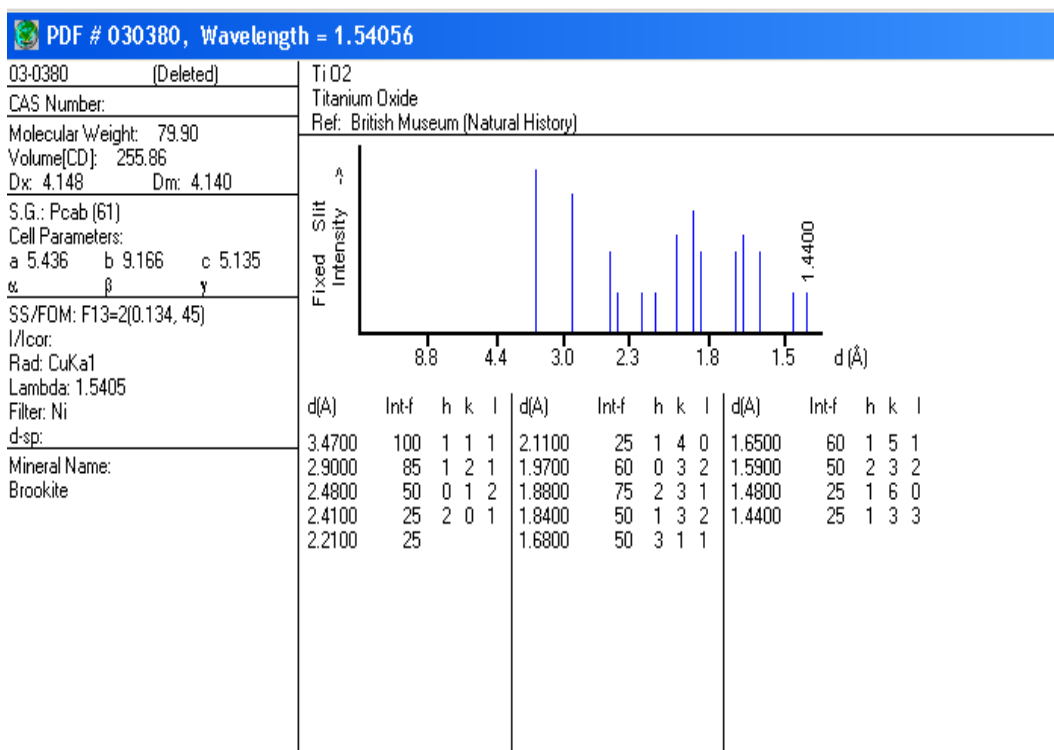
6. Sampel TiO₂ dari TiCl₄:NH₃ (1:400) ekstraksi, kalsinasi

7. Sampel TiO₂ dari TiCl₄:NH₃ (1:400) non ekstraksi, kalsinasi8. Sampel TiO₂ dari TiCl₄:NH₃ (2:400) ekstraksi, kalsinasi

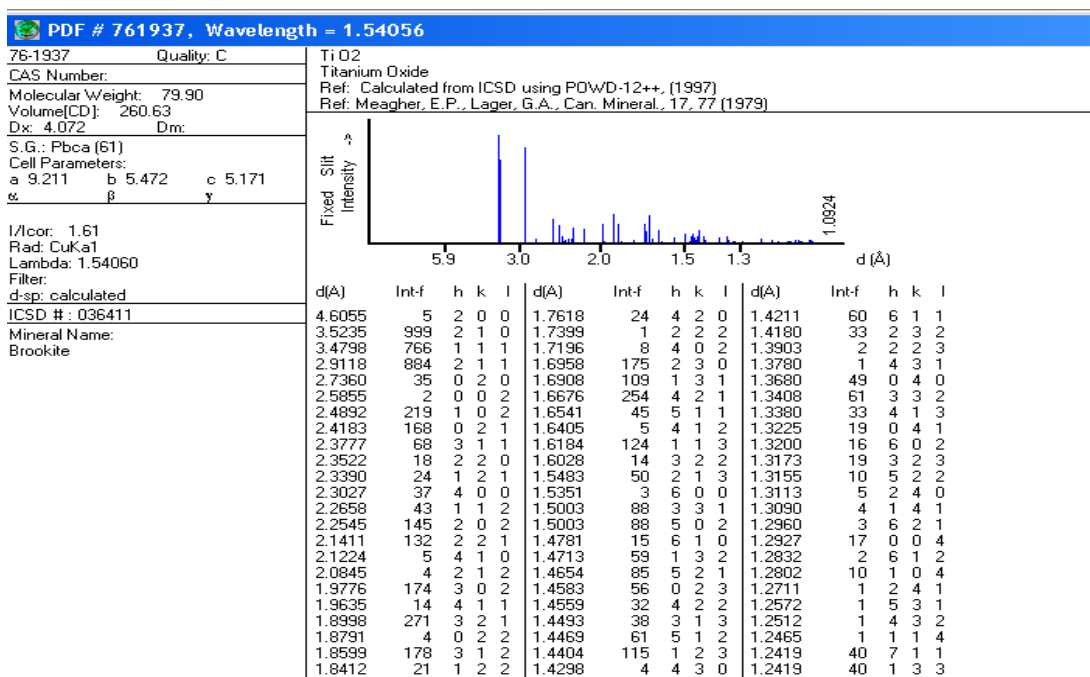


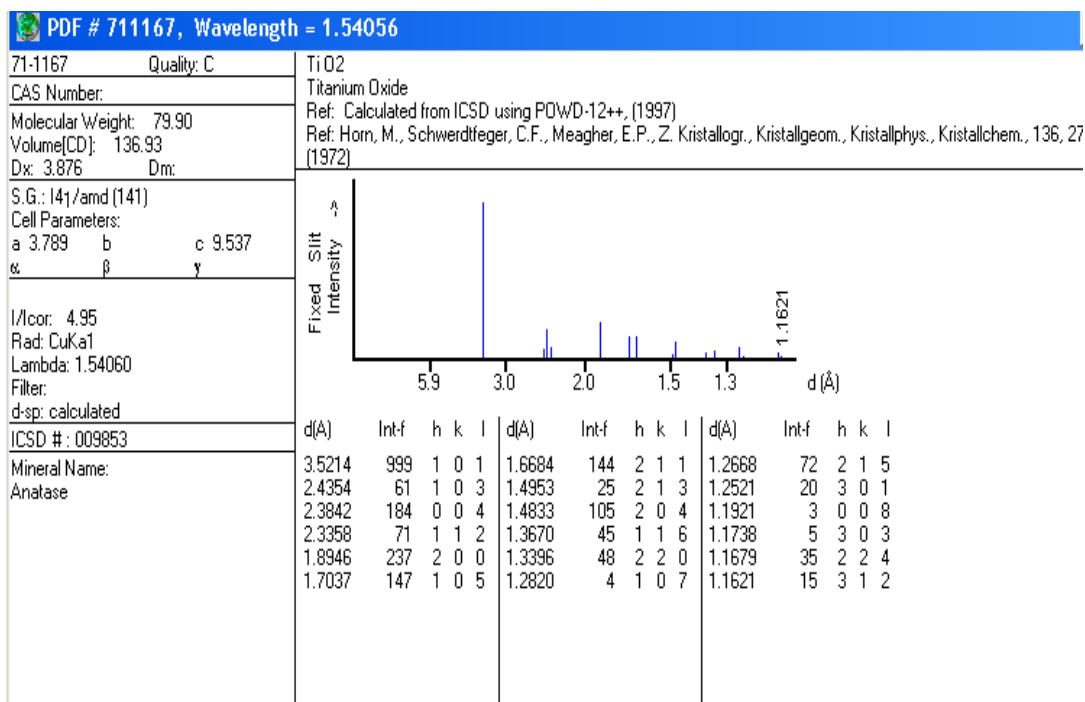
9. Sampel TiO₂ dari TiCl₄:NH₃ (2:400) nonekstraksi, kalsinasi10. Sampel TiO₂ dari TiCl₄:NH₃ (3:400) ekstraksi, kalsinasi

11. Sampel TiO₂ dari TiCl₄:NH₃ 3:400 non ekstraksi, kalsinasi

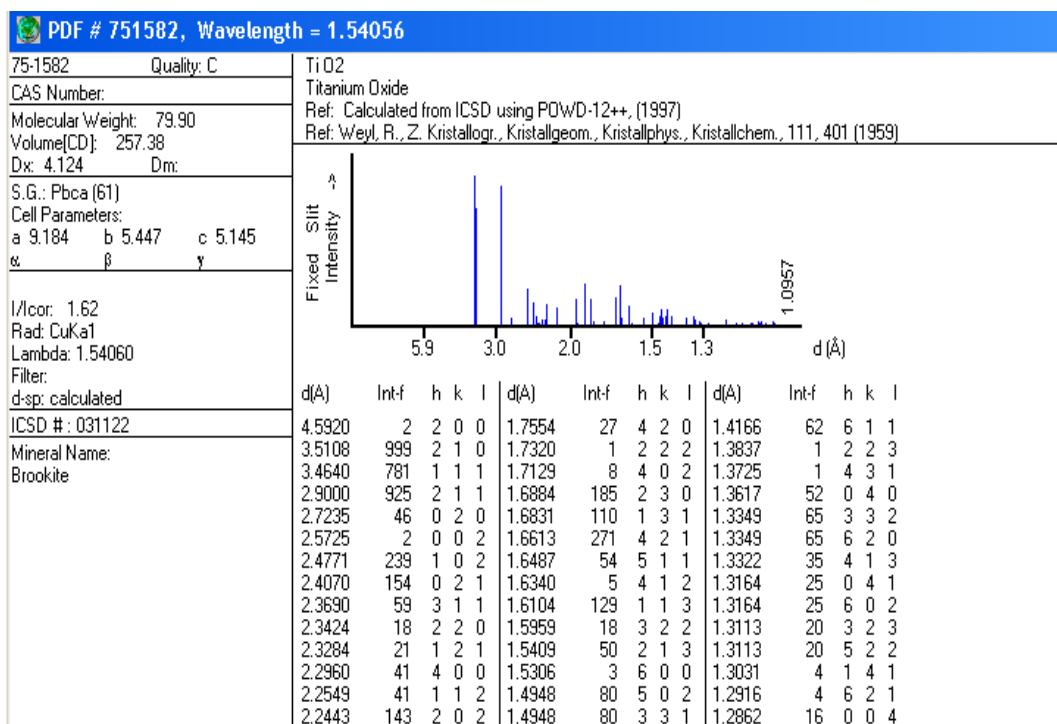


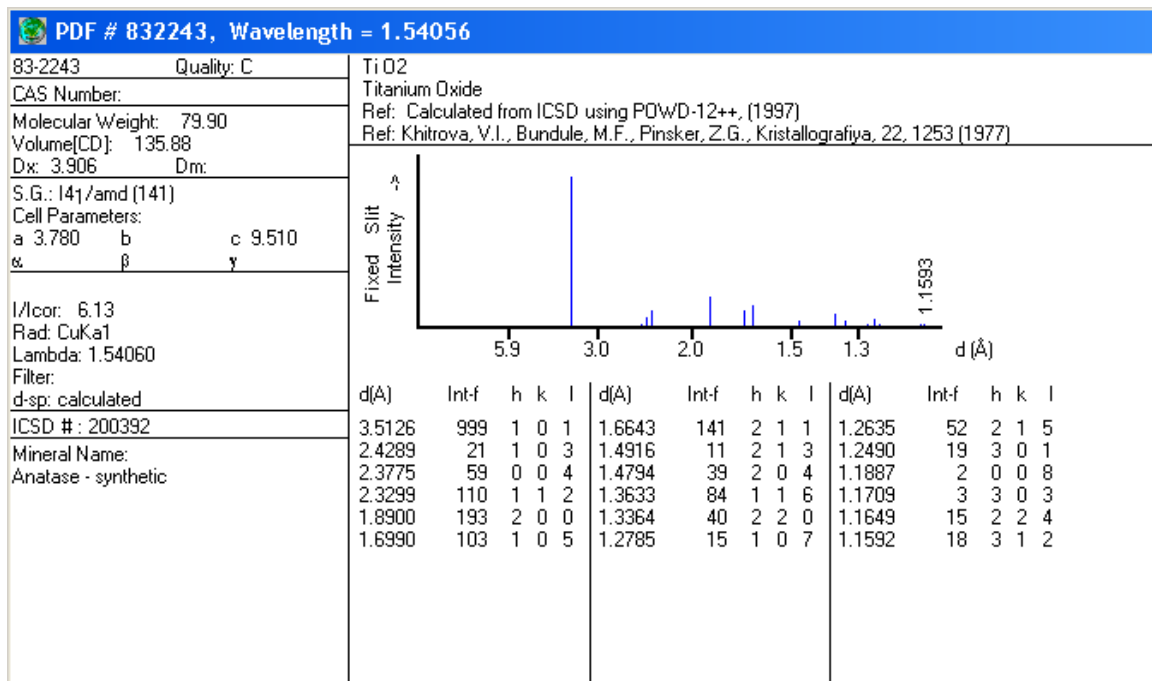
12. Sampel TiO₂ dari TiCl₄:NH₃ (1:400) ekstraksi, kalsinasi





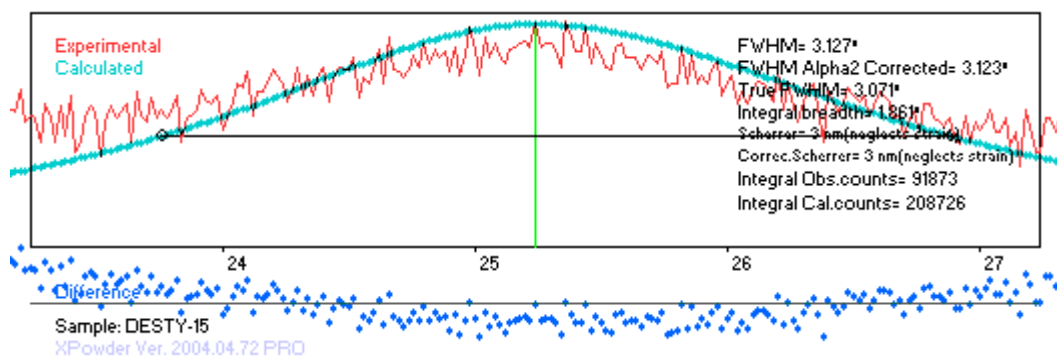
13. Sampel TiO₂ dari TiCl₄:NH₃ (1:400) non ekstraksi, kalsinasi



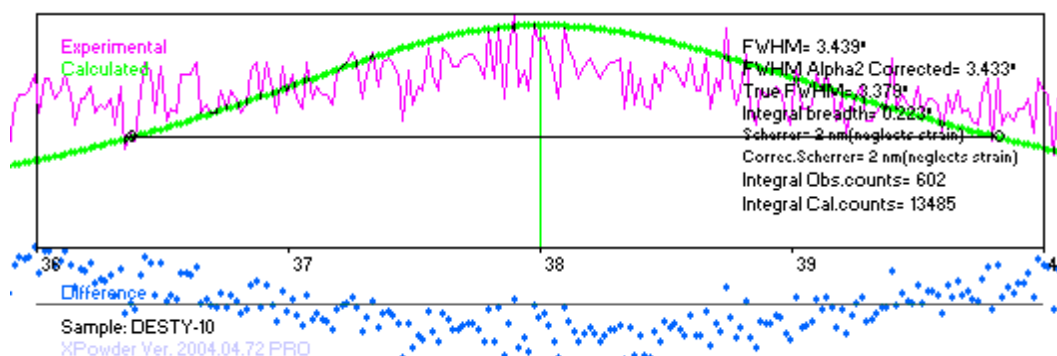


Lampiran 4. Perhitungan *Crystallite Size* Menggunakan *Software X-Powder* pada Puncak Anatase $2\theta = 25$

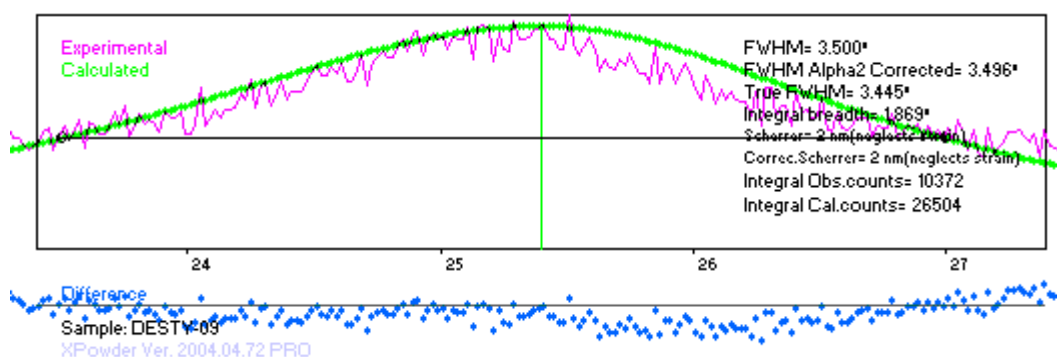
1. Sampel dari $\text{TiCl}_4:\text{NH}_3$ (1:400), ekstraksi, non kalsinasi



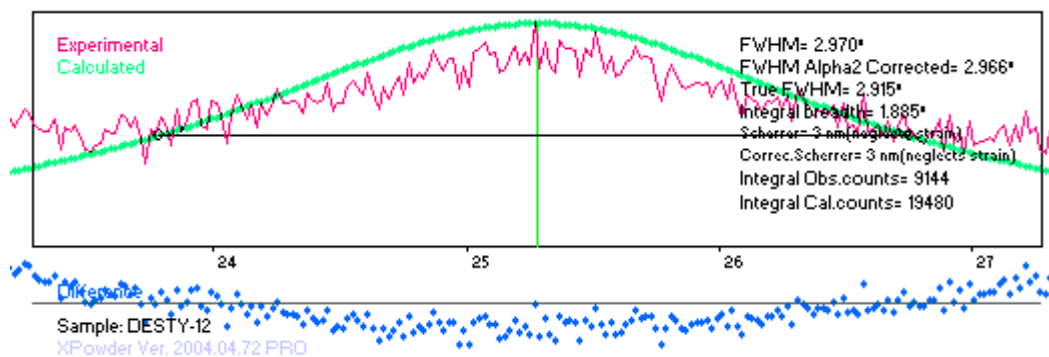
2. Sampel dari $\text{TiCl}_4:\text{NH}_3$ (1:400), non ekstraksi, non kalsinasi



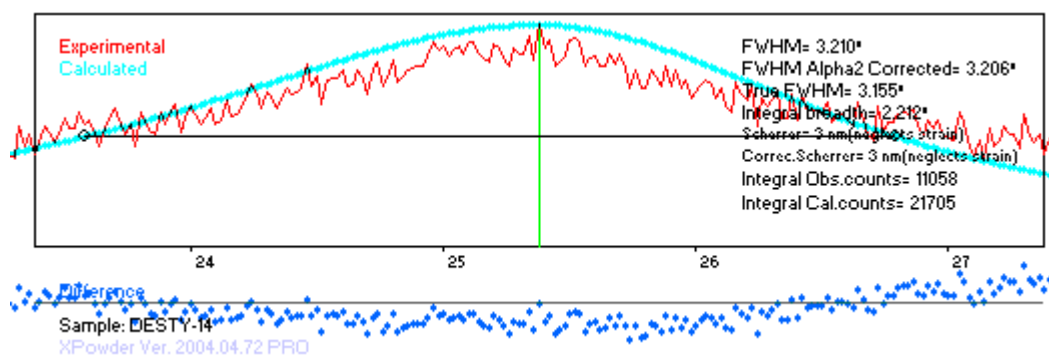
3. Sampel dari $\text{TiCl}_4:\text{NH}_3$ (2:400), ekstraksi, non kalsinasi



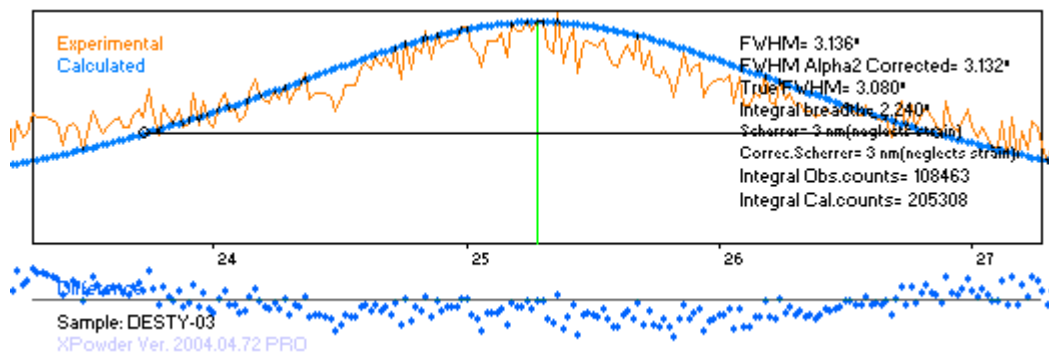
4. Sampel dari $\text{TiCl}_4:\text{NH}_3$ (2:400) non ekstraksi, non kalsinasi

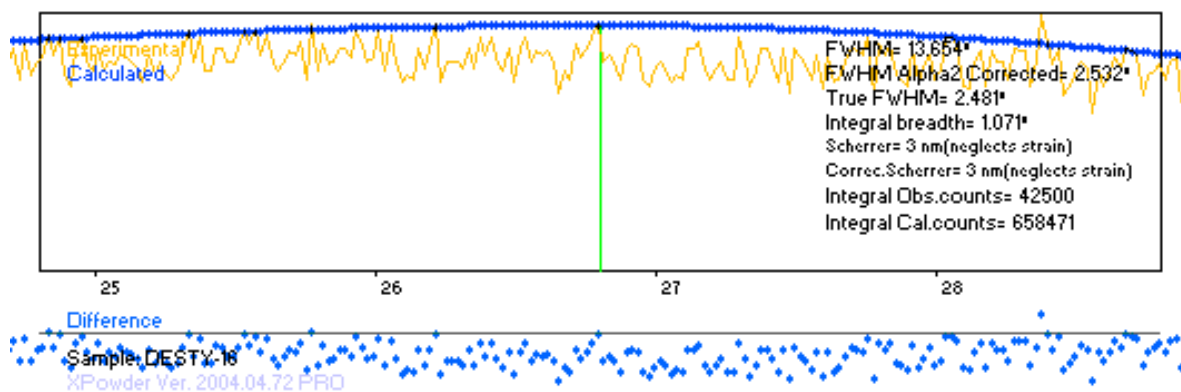
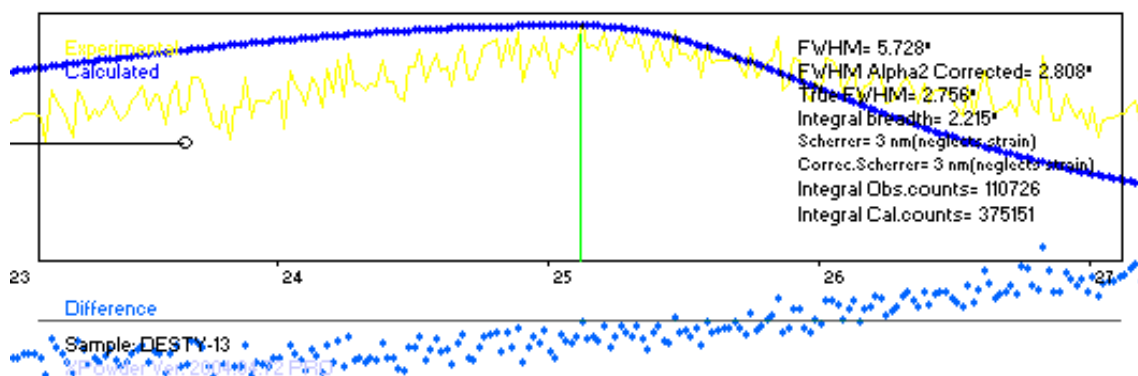
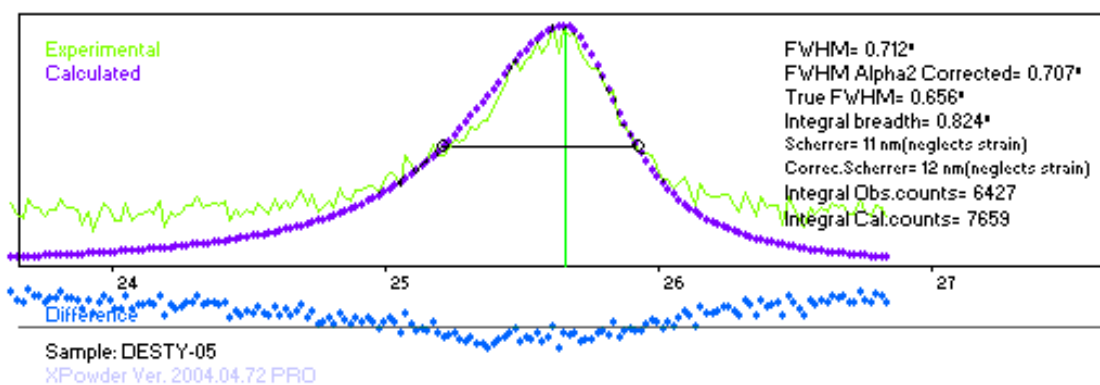


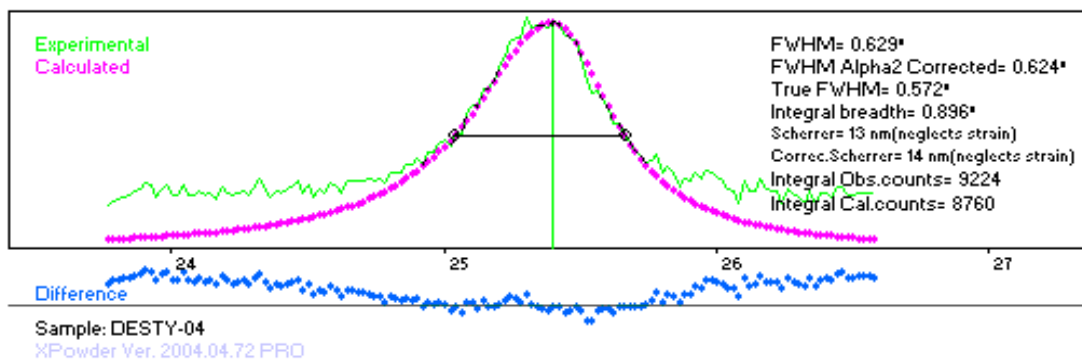
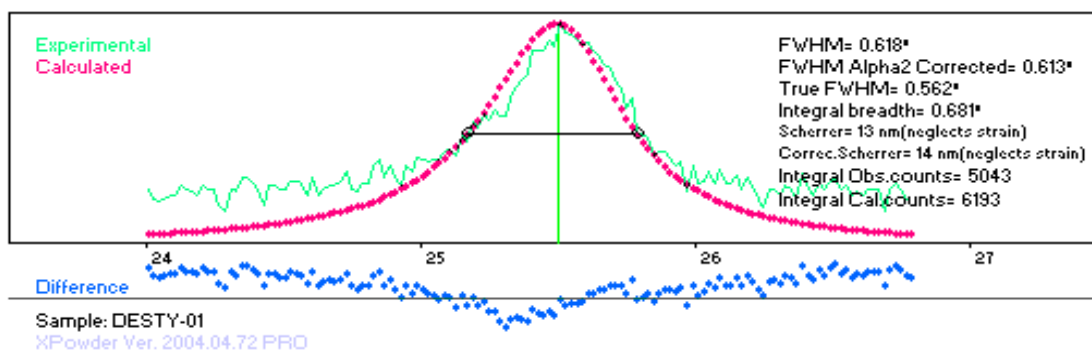
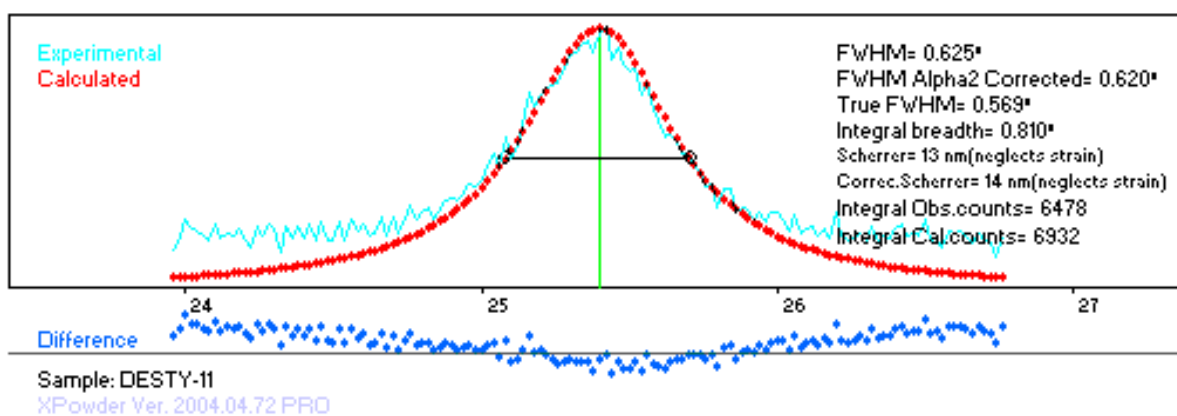
5. Sampel dari $\text{TiCl}_4:\text{NH}_3$ (3:400) ekstraksi, non kalsinasi

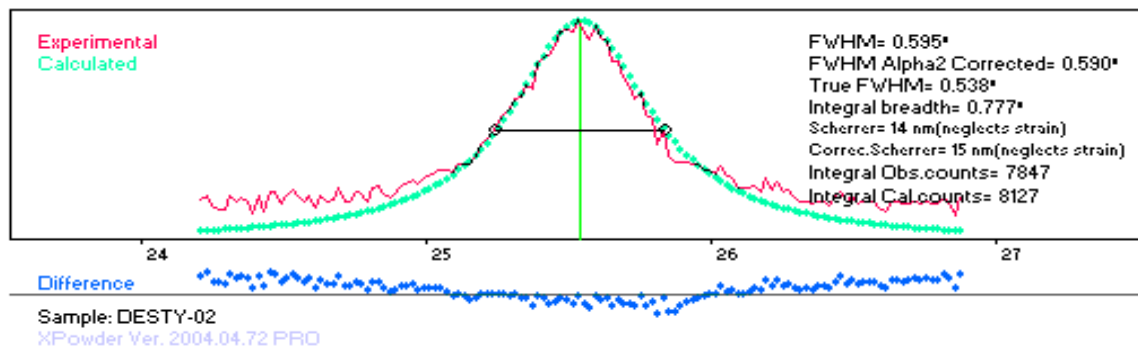
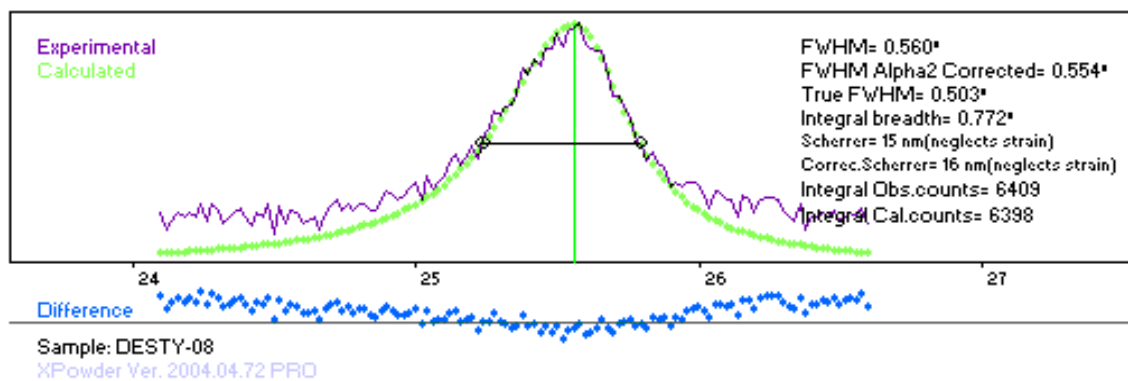
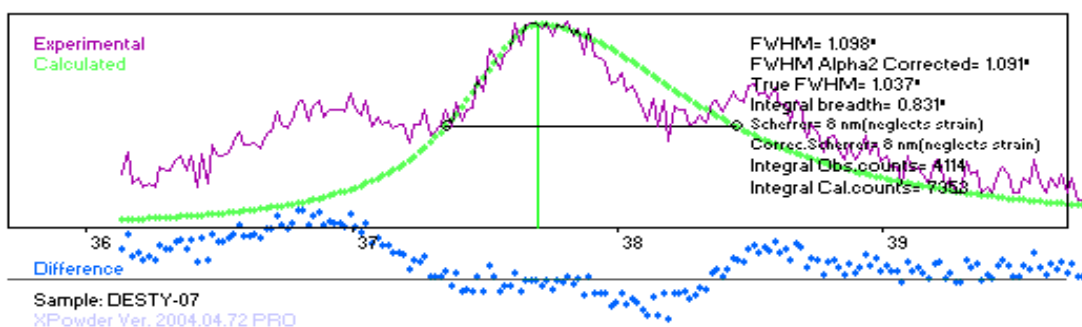


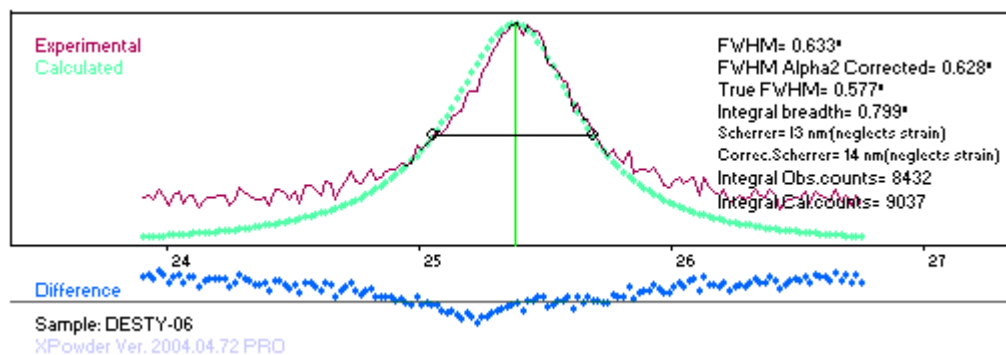
6. Sampel dari $\text{TiCl}_4:\text{NH}_3$ (3:400) non ekstraksi, non kalsinasi



7. Sampel dari TTIP:NH₃ (1:400) ekstraksi, non kalsinasi8. Sampel dari TTIP:NH₃ (1:400) non ekstraksi, non kalsinasi9. Sampel TiO₂ dari TiCl₄:NH₃ (1:400) ekstraksi, kalsinasi

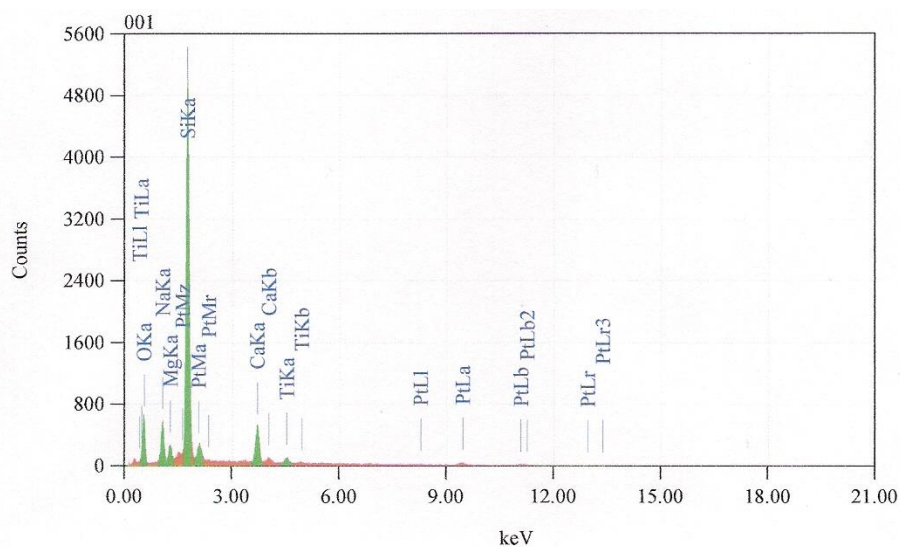
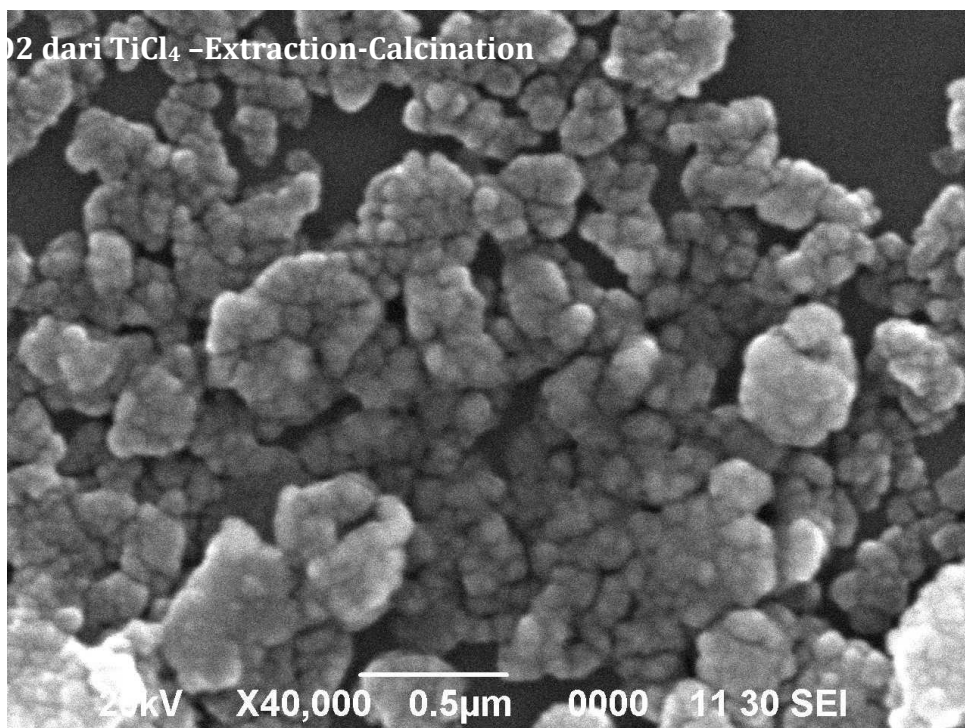
10. Sampel TiO₂ dari TiCl₄:NH₃ (1:400) non ekstraksi, kalsinasi11. Sampel TiO₂ dari TiCl₄:NH₃ (2:400) ekstraksi, kalsinasi12. Sampel TiO₂ dari TiCl₄:NH₃ (2:400) nonekstraksi, kalsinasi

13. Sampel TiO₂ dari TiCl₄:NH₃ (3:400) ekstraksi, kalsinasi14. Sampel TiO₂ dari TiCl₄:NH₃ (3:400) non ekstraksi, kalsinasi15. Sampel TiO₂ dari TTIP:NH₃ (1:400) ekstraksi, kalsinasi

16. Sampel TiO₂ dari TTIP:NH₃ (1:400) non ekstraksi, kalsinasi

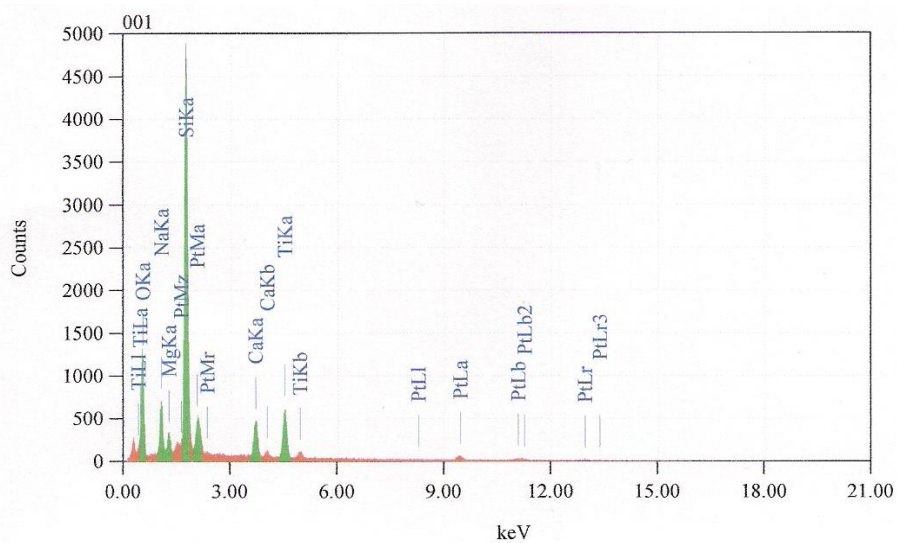
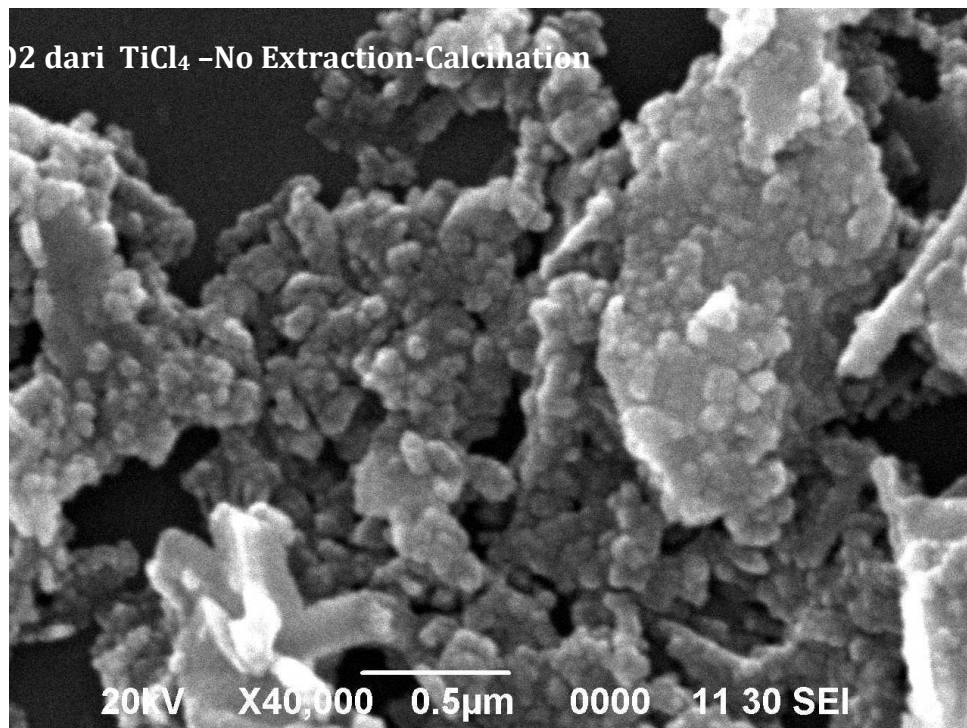
Lampiran 5. Foto SEM dan EDX

1. Sampel TiO_2 dari $\text{TiCl}_4:\text{NH}_3$ (1:400) melalui tahap ekstraksi sebelum dikalsinasi



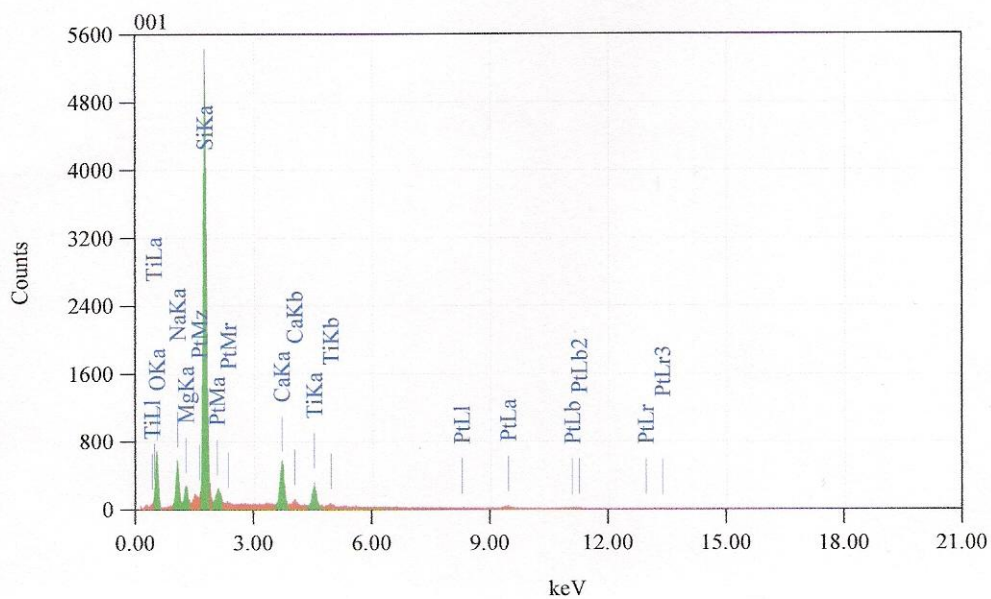
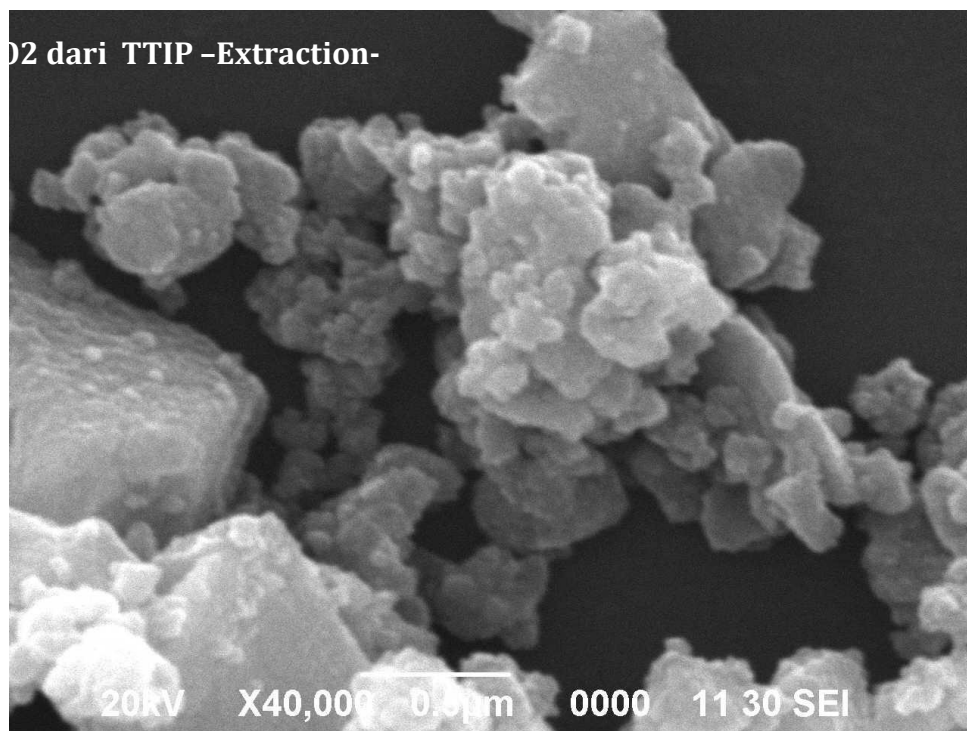
Element	(keV)	Mass%
O K	0.525	27.23
Na K	1.041	7.11
Mg K	1.253	2.22
Si K	1.739	44.18
Ca K	3.690	8.49
Ti K	4.508	1.81
Pt M*	2.048	8.97
Total		100.00

2. Sampel TiO₂ dari TiCl₄:NH₃ (1:400) tanpa melalui tahap ekstraksi sebelum dikalsinasi



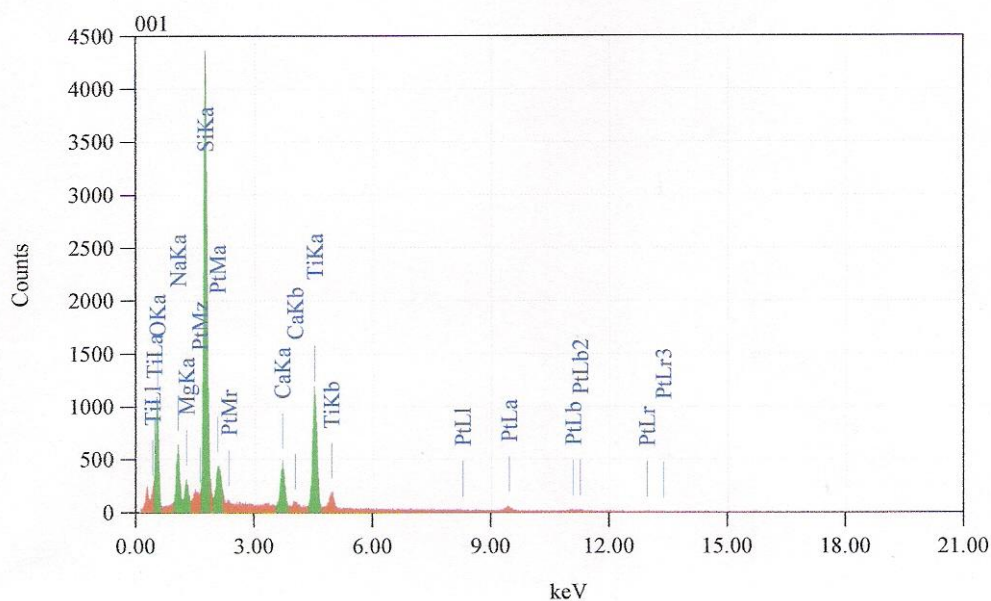
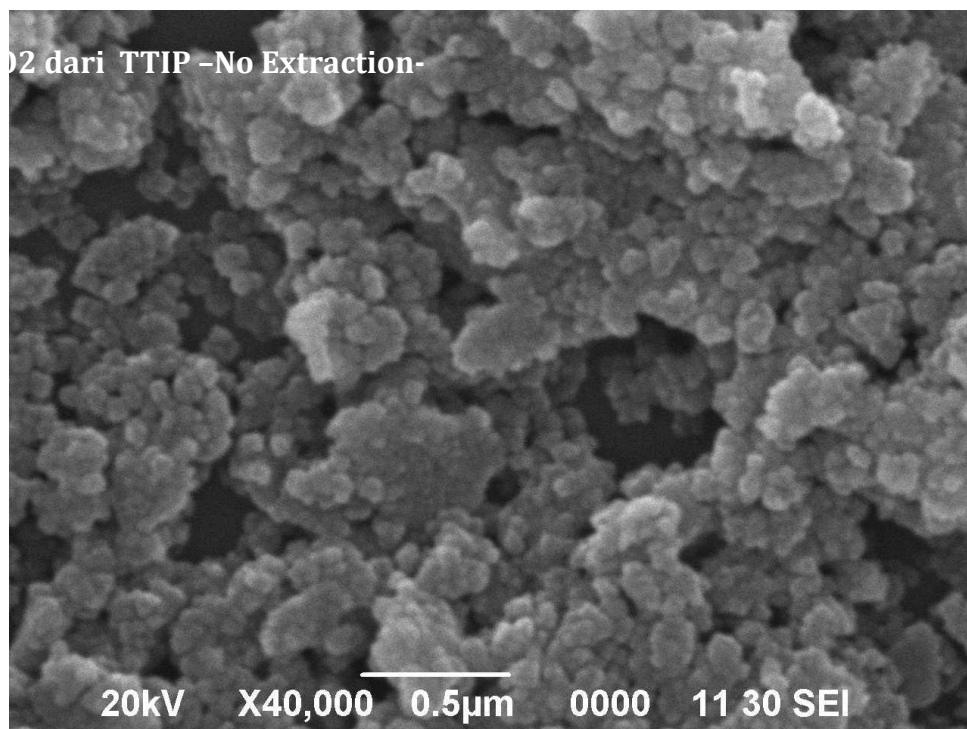
Element	(keV)	Mass%
O K	0.525	35.76
Na K	1.041	6.50
Mg K	1.253	1.89
Si K	1.739	29.46
Ca K	3.690	4.93
Ti K	4.508	9.38
Pt M	2.048	12.09
Total		100.00

3. Sampel TiO_2 dari TTIP: NH_3 (1:400) melalui tahap ekstraksi sebelum dikalsinasi



Element	(keV)	Mass%
O K	0.525	27.79
Na K	1.041	6.62
Mg K	1.253	2.38
Si K	1.739	42.10
Ca K	3.690	8.30
Ti K	4.508	5.92
Pt M	2.048	6.89
Total		100.00

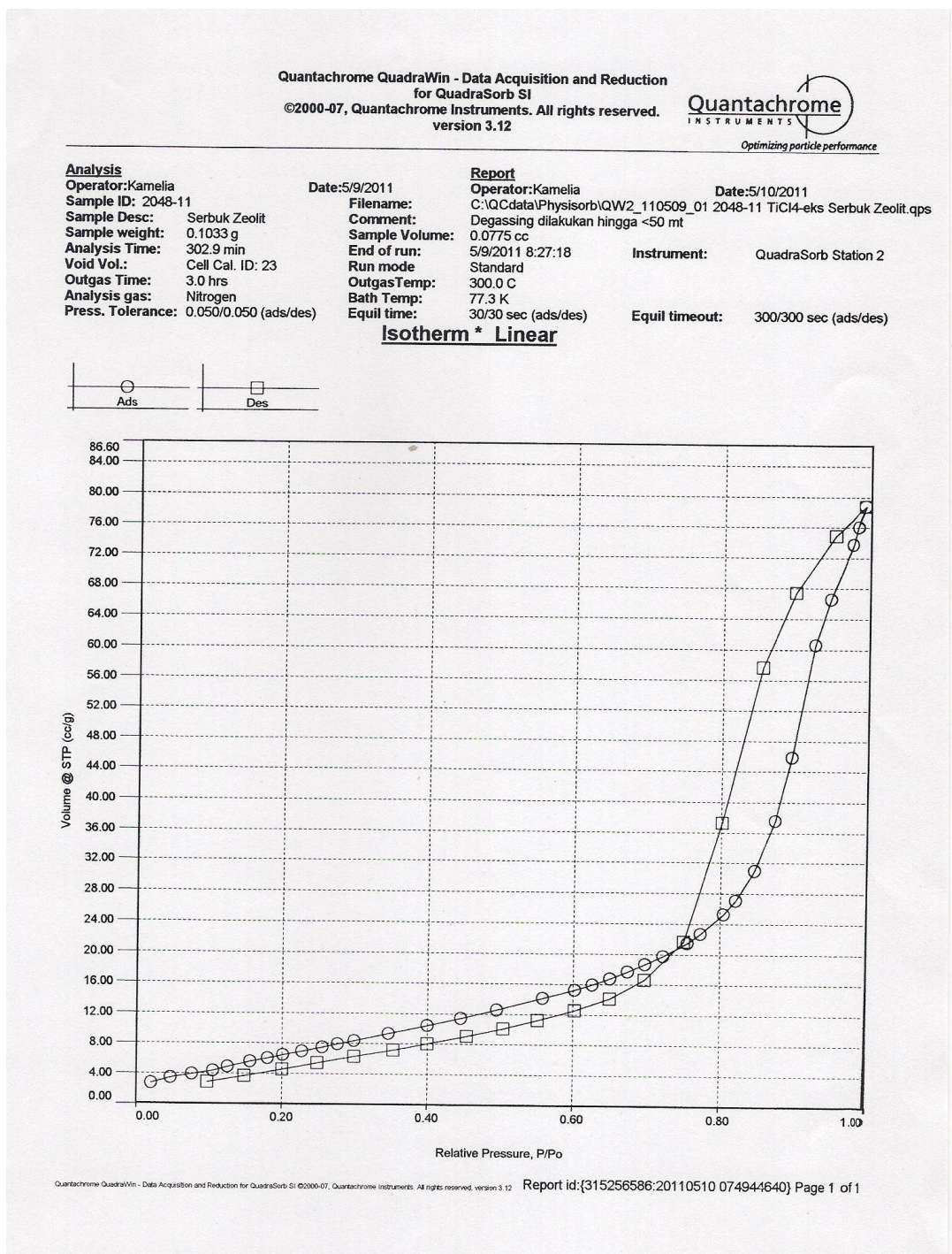
4. Sampel TiO_2 dari TTIP: NH_3 (1:400) tanpa melalui tahap ekstraksi sebelum dikalsinasi



Element	(keV)	Mass%
O K	0.525	34.96
Na K	1.041	5.32
Mg K	1.253	1.80
Si K	1.739	25.66
Ca K	3.690	4.31
Ti K	4.508	18.35
Pt M	2.048	9.61
Total		100.00

Lampiran 6. Data BET

1. Sampel TiO_2 dari $\text{TiCl}_4:\text{NH}_3$ (1:400) melalui tahap ekstraksi sebelum dikalsinasi



Quantachrome QuadraWin - Data Acquisition and Reduction
for QuadraSorb SI
©2000-07, Quantachrome Instruments. All rights reserved.
version 3.12

Quantachrome
INSTRUMENTS

Optimizing particle performance

Analysis

Operator: Kamelia
Sample ID: 2048-11
Sample Desc: Serbuk Zeolit
Sample weight: 0.1033 g
Analysis Time: 302.9 min
Void Vol.: Cell Cal. ID: 23
Outgas Time: 3.0 hrs
Analysis gas: Nitrogen
Press. Tolerance: 0.050/0.050 (ads/des)

Date: 5/9/2011

Filename: C:\QCdata\Physisorb\QW2_110509_01 2048-11 TIC14-eks Serbuk Zeolit.qps
Comment: Degassing dilakukan hingga <50 mt
Sample Volume: 0.0775 cc
End of run: 5/9/2011 8:27:18
Run mode: Standard
Outgas Temp: 300.0 C
Bath Temp: 77.3 K
Equil time: 30/30 sec (ads/des)

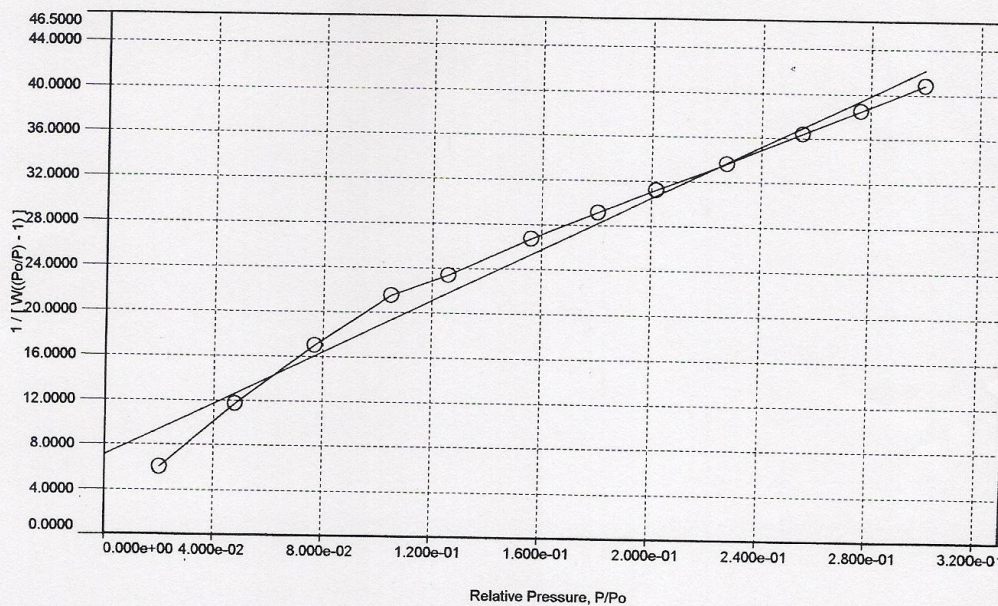
Report

Operator: Kamelia
Date: 5/10/2011
Instrument: QuadraSorb Station 2
Equil timeout: 300/300 sec (ads/des)

Multi-Point BET Plot

Data Reduction Parameters			
Adsorbate	Nitrogen	Temperature	77.350K
	Molec. Wt.: 28.013 g	Cross Section:	16.200 Å ²
		Liquid Density:	0.808 g/cc

○	□	●
A	D	BF



BET summary	
Slope =	117.255
Intercept =	7.056e+00
Correlation coefficient, r =	0.989718
C constant =	17.619
Surface Area =	28.015 m ² /g

Quantachrome QuadraWin - Data Acquisition and Reduction
for QuadraSorb SI
©2000-07, Quantachrome Instruments. All rights reserved.
version 3.12

Quantachrome
INSTRUMENTS

Optimizing particle performance

Analysis		Report	
Operator: Kamelia	Date: 5/9/2011	Operator: Kamelia	Date: 5/10/2011
Sample ID: 2048-11	Filename: C:\QCdata\Physisorb\QW2_110509_01 2048-11 TIC14-eks Serbuk Zeolit.qps		
Sample Desc: Serbuk Zeolit	Comment: Degassing dilakukan hingga <50 mt		
Sample weight: 0.1033 g	Sample Volume: 0.0775 cc		
Analysis Time: 302.9 min	End of run: 5/9/2011 8:27:18	Instrument: QuadraSorb Station 2	
Void Vol.: Cell Cal. ID: 23	Run mode: Standard		
Outgas Time: 3.0 hrs	Outgas Temp: 300.0 C		
Analysis gas: Nitrogen	Bath Temp: 77.3 K		
Press. Tolerance: 0.050/0.050 (ads/des)	Equil time: 30/30 sec (ads/des)	Equil timeout: 300/300 sec (ads/des)	

Multi-Point BET

Data Reduction Parameters Data

Adsorbate	Nitrogen	Temperature	77.350K	Liquid Density:	0.808 g/cc
	Molec. Wt.: 28.013 g	Cross Section:	16.200 Å ²		

Multi-Point BET Data

Relative Pressure [P/Po]	Volume @ STP [cc/g]	1 / [W((Po/P) - 1)]	Relative Pressure [P/Po]	Volume @ STP [cc/g]	1 / [W((Po/P) - 1)]
2.02587e-02	2.7474	6.0218e+00	1.80654e-01	6.0484	2.9167e+01
4.78635e-02	3.4225	1.1752e+01	2.01801e-01	6.4822	3.1206e+01
7.69781e-02	3.9279	1.6988e+01	2.27495e-01	7.0016	3.3653e+01
1.05216e-01	4.3708	2.1526e+01	2.55105e-01	7.5263	3.6407e+01
1.25743e-01	4.9298	2.3343e+01	2.76511e-01	7.9447	3.8490e+01
1.56367e-01	5.5465	2.6738e+01	2.99853e-01	8.3947	4.0819e+01

BET summary

Slope = 117.255
Intercept = 7.056e+00
Correlation coefficient, r = 0.989718
C constant = 17.619
Surface Area = 28.015 m²/g

Quantachrome QuadraWin - Data Acquisition and Reduction
for QuadraSorb SI
©2000-07, Quantachrome Instruments. All rights reserved.
version 3.12

Quantachrome
INSTRUMENTS

Optimizing particle performance

Analysis		Report	
Operator: Kamelia	Date: 5/9/2011	Operator: Kamelia	Date: 5/10/2011
Sample ID: 2048-11	Filename: C:\QCCdata\Physisorb\QW2_110509_01	2048-11 TiCl4-eks Serbuk Zeolit.qps	
Sample Desc: Serbuk Zeolit	Comment: Degassing dilakukan hingga <50 mt	Sample Volume: 0.0775 cc	Instrument: QuadraSorb Station 2
Sample weight: 0.1033 g	End of run: 5/9/2011 8:27:18	Run mode: Standard	
Analysis Time: 302.9 min	Outgas Temp: 300.0 C	Bath Temp: 77.3 K	Equil timeout: 300/300 sec (ads/des)
Void Vol.: Cell Cal. ID: 23	Equil time: 30/30 sec (ads/des)		
Outgas Time: 3.0 hrs			
Analysis gas: Nitrogen			
Press. Tolerance: 0.050/0.050 (ads/des)			

Area-Volume Summary

Data Reduction Parameters Data

Adsorbate	Nitrogen	Temperature	77.350K	Liquid Density:	0.808 g/cc
	Molec. Wt.: 28.013 g	Cross Section:	16.200 Å ²		

Surface Area Data

MultiPoint BET.....	2.801e+01 m ² /g
Langmuir surface area.....	4.735e+01 m ² /g
BJH method cumulative adsorption surface area.....	3.232e+01 m ² /g
BJH method cumulative desorption surface area.....	4.341e+01 m ² /g
DH method cumulative adsorption surface area.....	3.267e+01 m ² /g
DH method cumulative desorption surface area.....	4.399e+01 m ² /g
t-method external surface area.....	2.801e+01 m ² /g
DR method micropore area.....	3.656e+01 m ² /g

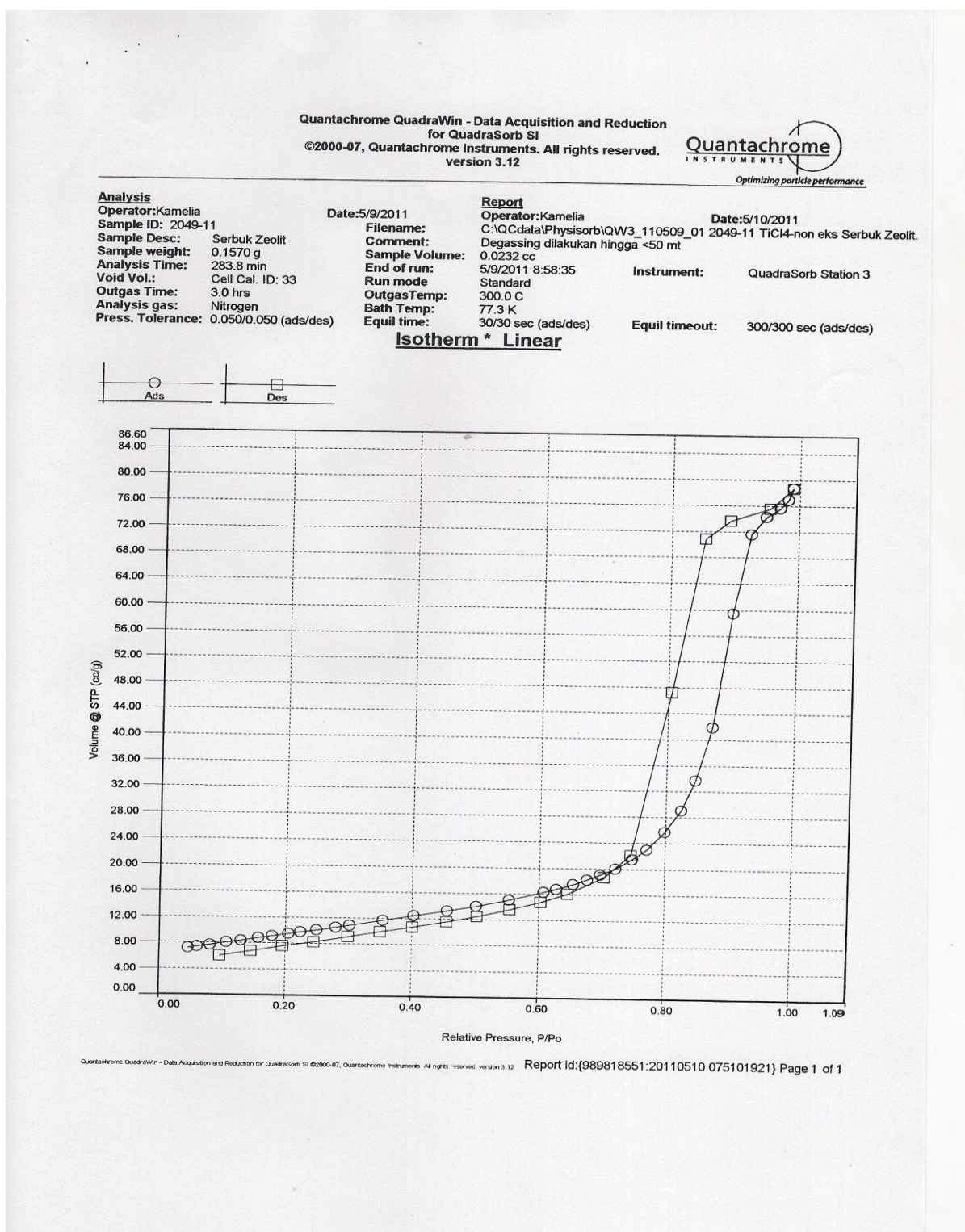
Pore Volume Data

Total pore volume for pores with Radius less than 1241.01 Å at P/Po = 0.992220.....	1.218e-01 cc/g
BJH method cumulative adsorption pore volume.....	1.228e-01 cc/g
BJH method cumulative desorption pore volume.....	1.328e-01 cc/g
DH method cumulative adsorption pore volume.....	1.194e-01 cc/g
DH method cumulative desorption pore volume.....	1.301e-01 cc/g
DR method micropore volume.....	1.299e-02 cc/g
HK method cumulative pore volume.....	8.456e-03 cc/g
SF method cumulative pore volume.....	8.913e-03 cc/g

Pore Size Data

Average pore Radius.....	8.693e+01 Å
BJH method adsorption pore Radius (Mode Dv(r)).....	9.136e+01 Å
BJH method desorption pore Radius (Mode Dv(r)).....	4.802e+01 Å
DH method adsorption pore Radius (Mode Dv(r)).....	9.136e+01 Å
DH method desorption pore Radius (Mode Dv(r)).....	4.802e+01 Å
DR method micropore Half pore width.....	2.606e+01 Å
DA method pore Radius (Mode).....	1.190e+01 Å
HK method pore Radius (Mode).....	1.838e+00 Å
SF method pore Radius (Mode).....	2.261e+00 Å

2. Sampel TiO_2 dari $\text{TiCl}_4:\text{NH}_3$ (1:400) tanpa melalui tahap ekstraksi sebelum dikalsinasi



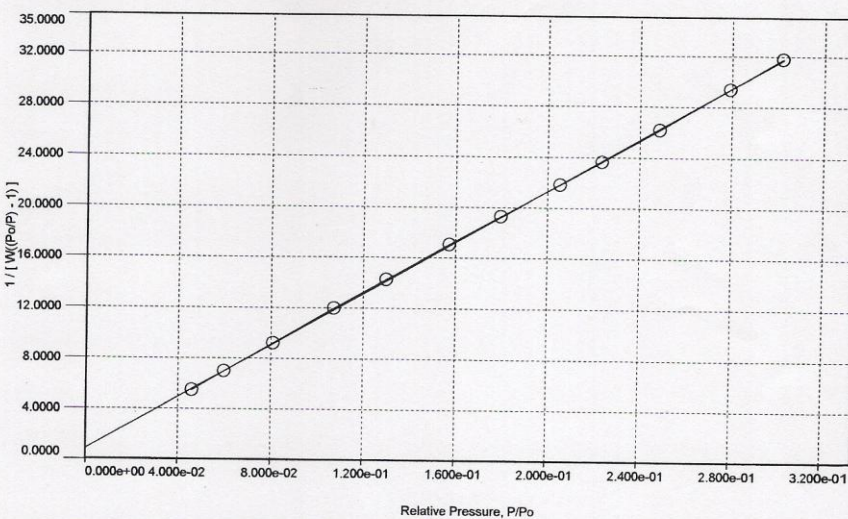
Quantachrome QuadraWin - Data Acquisition and Reduction
for QuadraSorb SI
©2000-07, Quantachrome Instruments. All rights reserved.
version 3.12



Analysis		Report	
Operator: Kamelia	Date: 5/9/2011	Operator: Kamelia	Date: 5/10/2011
Sample ID: 2049-11	Filename: C:\Q\data\Physisorb\QW3_110509_01	2049-11 TiCl4-non eks Serbuk Zeolit	
Sample Desc: Serbuk Zeolit	Comment: Degassing dilakukan hingga <50 mt	Sample Volume: 0.0232 cc	
Sample weight: 0.1570 g	End of run: 5/9/2011 8:58:35	Instrument: QuadraSorb Station 3	
Analysis Time: 283.8 min	Run mode: Standard		
Void Vol.: Cell Cal. ID: 33	Outgas Temp: 300.0 C		
Outgas Time: 3.0 hrs	Bath Temp: 77.3 K		
Analysis gas: Nitrogen	Equil time: 30/30 sec (ads/des)	Equil timeout: 300/300 sec (ads/des)	
Press. Tolerance: 0.050/0.050 (ads/des)			

Multi-Point BET Plot

Data Reduction Parameters			
Adsorbate	Nitrogen	Temperature	77.350K
	Molec. Wt.: 28.013 g	Cross Section:	16.200 Å ²
		Liquid Density:	0.808 g/cc



BET summary	
Slope =	102.165
Intercept =	8.611e-01
Correlation coefficient, r =	0.999950
C constant =	119.641
Surface Area =	33.802 m ² /g

Quantachrome QuadraWin - Data Acquisition and Reduction
for QuadraSorb SI
©2000-07, Quantachrome Instruments. All rights reserved.
version 3.12



Optimizing particle performance

Analysis		Report	
Operator:Kamelia	Date:5/9/2011	Operator:Kamelia	Date:5/10/2011
Sample ID: 2049-11	Filename:	C:\QCdata\Physisorb\QW3_110509_01 2049-11 TiCl4-non eks Serbuk Zeolit	
Sample Desc: Serbuk Zeolit	Comment:	Degassing dilakukan hingga <50 mt	
Sample weight: 0.1570 g	Sample Volume:	0.0232 cc	
Analysis Time: 283.8 min	End of run:	5/9/2011 8:58:35	Instrument: QuadraSorb Station 3
Void Vol.: Cell Cal. ID: 33	Run mode:	Standard	
Outgas Time: 3.0 hrs	OutgasTemp:	300.0 C	
Analysis gas: Nitrogen	Bath Temp:	77.3 K	
Press. Tolerance: 0.050/0.050 (ads/des)	Equil time:	30/30 sec (ads/des)	Equil timeout: 300/300 sec (ads/des)

Multi-Point BET

Data Reduction Parameters Data

Adsorbate	Nitrogen	Temperature	77.350K	Liquid Density:	0.808 g/cc
	Molec. Wt.: 28.013 g	Cross Section:	16.200 Å ²		

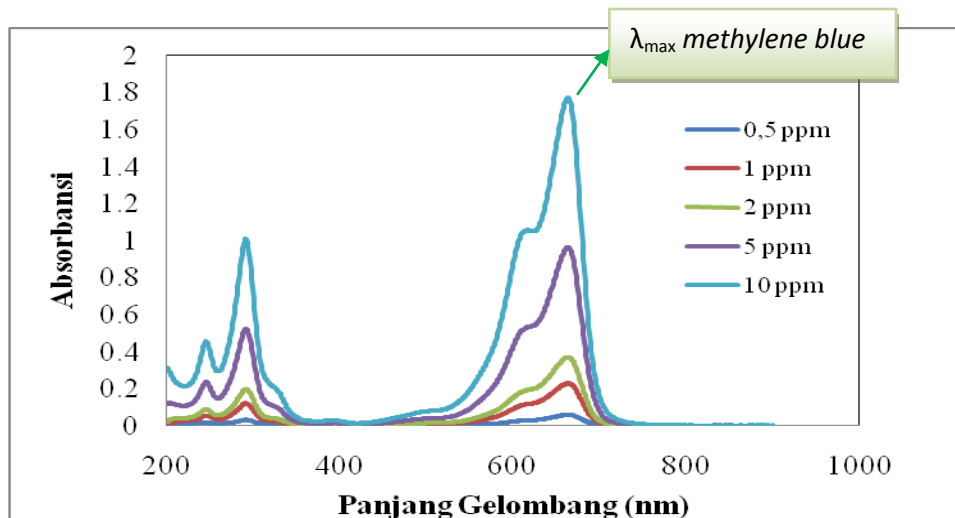
Multi-Point BET Data

Relative Pressure [P/Po]	Volume @ STP [cc/g]	1 / [W((Po/P) - 1)]	Relative Pressure [P/Po]	Volume @ STP [cc/g]	1 / [W((Po/P) - 1)]
4.62306e-02	7.1313	5.4383e+00	1.79557e-01	9.0947	1.9254e+01
6.01489e-02	7.3725	6.9455e+00	2.05365e-01	9.4928	2.1783e+01
8.11151e-02	7.6833	9.1927e+00	2.23571e-01	9.7558	2.3616e+01
1.07404e-01	8.0611	1.1943e+01	2.48568e-01	10.1157	2.6164e+01
1.30140e-01	8.3860	1.4274e+01	2.79158e-01	10.5482	2.9375e+01
1.57441e-01	8.7784	1.7032e+01	3.01897e-01	10.8982	3.1749e+01

BET summary

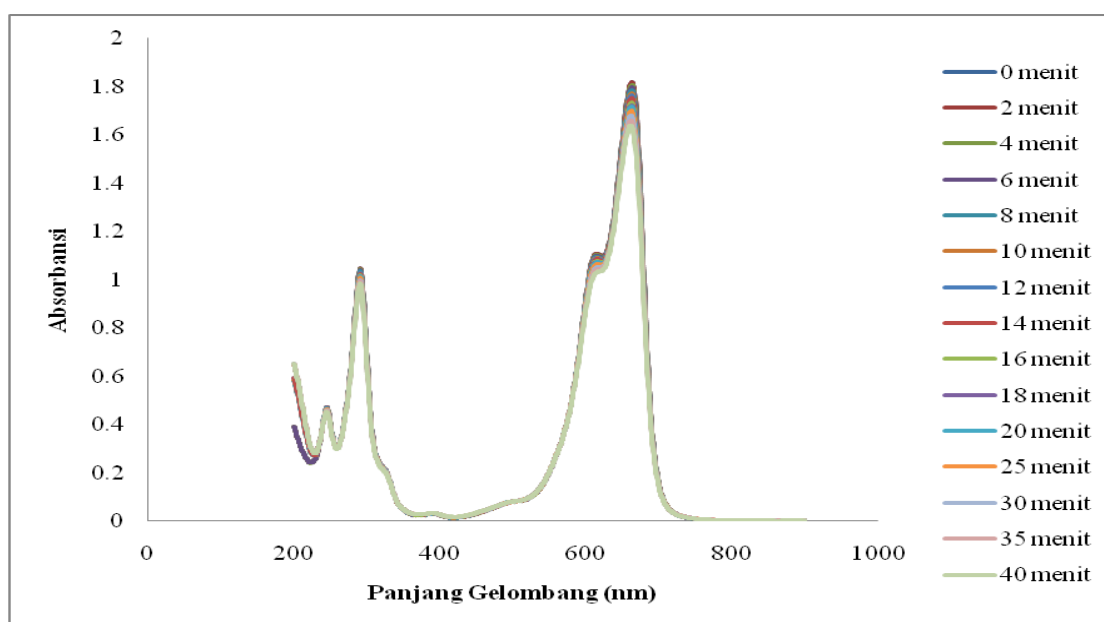
Slope = 102.165
Intercept = 8.611e-01
Correlation coefficient, r = 0.999950
C constant = 119.641
Surface Area = 33.802 m²/g

Lampiran 7. Kurva standar *methylene blue*

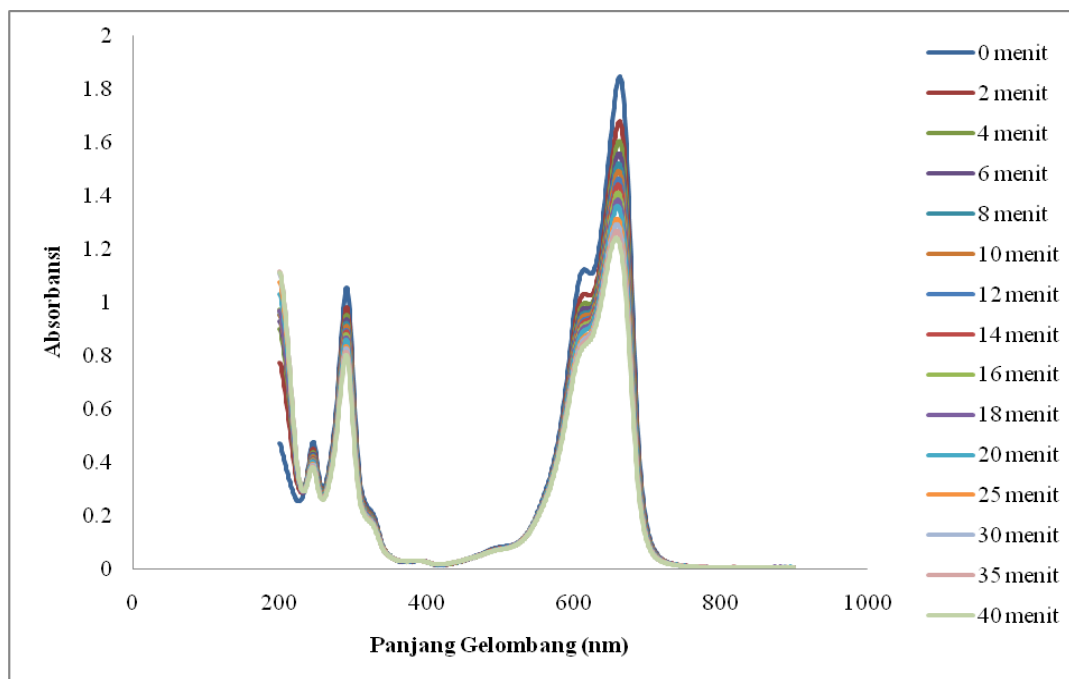


Lampiran 8. Full Spectra UV-Vis dari Proses Fotokatalisis pada Titania Hasil Sintesis

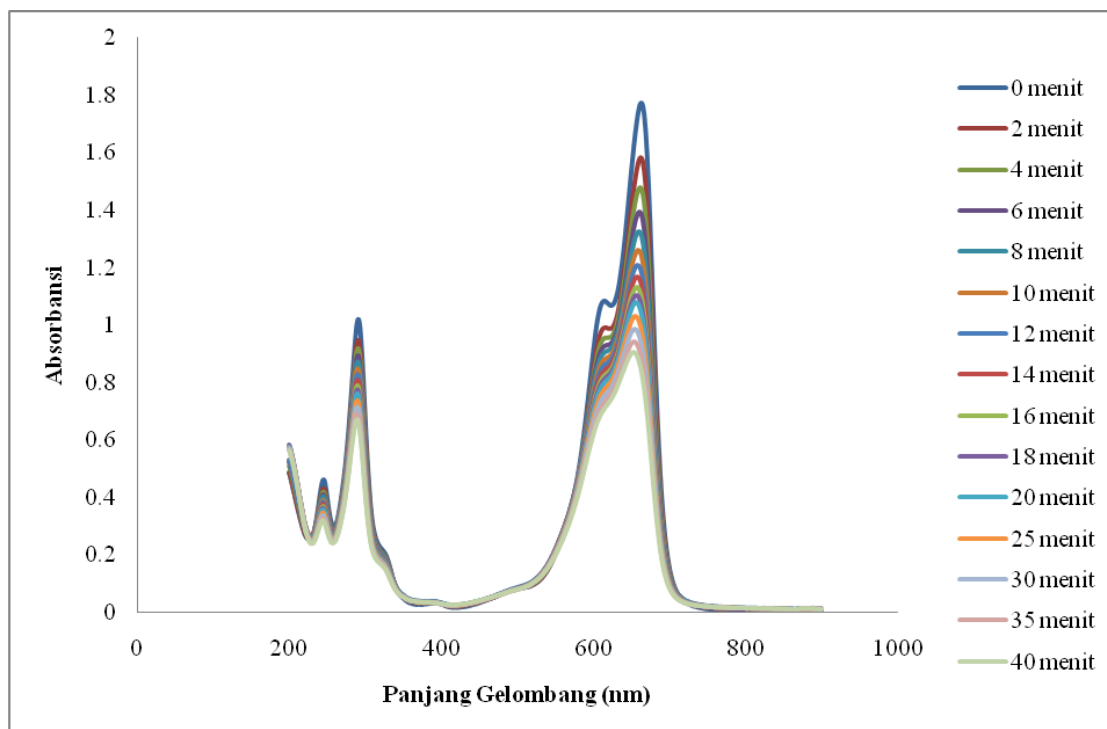
1. Titania dari prekursor TiCl_4 yang diekstraksi terlebih dahulu sebelum dikalsinasi



2. Titania dari prekursor TiCl_4 yang tanpa diekstraksi terlebih dahulu sebelum dikalsinasi



3. Titania dari prekursor TTIP yang diekstraksi terlebih dahulu sebelum dikalsinasi



4. Titania dari prekursor TTIP yang tanpa diekstraksi terlebih dahulu sebelum dikalsinasi

