

Preparasi Lapisan Tipis TiO₂ sebagai Fotokatalis: Keterkaitan antara Ketebalan dan Aktivitas Fotokatalisis

Rachmat Triandi Tjahjanto^{*)} dan Jarnuzi Gunlazuardi ^{**)} *)Jurusan Kimia Universitas Brawijaya, Jalan Veteran, Malang 65145 **)Jurusan Kimia, FMIPA, Universitas Indonesia, Depok 16424. jarnuzi@makara.cso.ui.ac.id

Abstract

A thin film of titanium dioxide (TiO₂) with various loading was immobilized onto a glass plate by means of deep coating technique into a precursor sol gel system, followed by a heat treatment. The sol gel was prepared by dissolving 0.048 M titanium tetraisopropoxide in an isopropanol. The resulting titania film was characterized by UV-Vis spectrometry, X-Ray Diffraction (XRD), Scanning Electron Microscope (SEM) and photocatalytic activity was performed to degrade fenol in an aqueous system. The XRD spektrum indicate that the film has a crystalite size about 19 ~ 39 nm and the structure was mainly in the form of anatase, while no rutile indication was observed. As for the UV-Vis spectrum, an initial absorbance at aproximately 380 ~ 390 nm was observed which correspond to the energy gap value 3.3 eV of anatase structure. As is expected, the film thickness and loading depended on the concentration of sol gel system and number of coating, which was evaluated from the SEM and gravimetric techniques. The SEM profile also indicate porousity of the film. Photocatalytic performance experiment revealed that the optimum activity was achieved by the film with thickness of 6.33 μ m, correspond to 1.04 mg/cm² titania loading. Key words : Titanium dioxide, thin film, sol gel, anatase, photocatalytic activity.

PENDAHULUAN

Penelitian fotokatalisis pada permukaan TiO_2 berkembang pesat sejak publikasi Fujisima & Honda (1972:37) mengenai fotoelektrokatalisis pemecahan air pada elektroda lapisan tipis TiO_2 . Berbagai usaha dilakukan untuk mendapatkan fotokatalis berefisiensi tinggi, antara lain sintesis nanokristal TiO_2 , penyisipan dopan, dan penambahan sensitizer. Dari sisi aplikasi telah dirancang berbagai bentuk reaktor fotokatalisis untuk degradasi zat organik dalam fase cair maupun gas.

Beberapa faktor akan mempengaruhi aktivitas fotokatalis TiO_2 , salah satu yang terpenting adalah bentuk kristalnya. TiO_2 memiliki tiga macam bentuk kristal yaitu anatase, rutil dan brukit, namun yang memiliki aktivitas fotokatalis terbaik adalah anatase. Bentuk kristal anatase

diamati terjadi pada pemanasan TiO₂ bubuk mulai dari suhu 1200 C dan mencapai sempurna pada 500° C. Pada suhu 700° C mulai terbentuk kristal rutil (Ollis & Elkabi, 1993) dan terjadi penurunan luas permukaan serta pelemahan aktivitas fotokatalis secara drastis. Penelitian Nursiah (1999) menunjukkan bahwa kalsinasi yang paling baik adalah pada 550^o C selama 30 menit.

Penggunaan TiO₂ serbuk di dalam cairan berturbulensi tinggi tidak efisien karena serbuk yang dua hal. Pertama, telah air sangat terdispersi dalam sulit diregenerasi; kedua, bila campuran terlalu keruh, maka radiasi UV tidak mampu mengaktifkan seluruh partikel fotokatalis. Dari segi biaya operasional, imobilisasi fotokatalis pada substrat dapat meningkatkan efisiensi penggunaan fotokatalis dalam sistem alir terbuka.



Salah satu teknik imobilisasi yang sering digunakan adalah teknik proses solgel. Pada teknik itu, TiO₂ diimobilisasi pada substrat bersamaan dengan reaksi pembentukannya dari senyawa prekursor. Mula-mula senyawa prekursor, misalnya suatu alkoksida, dilarutkan dalam pelarut organik, kemudian dihidrolisis secara perlahan untuk memperoleh gel. Gel lalu dilapiskan ke permukaan substrat sebelum hidrolisis disempurnakan dan proses kalsinasi.

Penelitian ini bertujuan membuat lapisan tipis TiO₂ pada permukaan gelas dengan teknik proses sol-gel, dan menentukan tebal lapisan yang optimal untuk keperluan fotodegradasi. Pelapisan TiO₂ dilakukan pada beberapa buah permukaan gelas dengan tingkat pengisian fotokatalis (dalam mg/cm²) yang berbeda-beda. Karakterisasi lapisan dilakukan dengan instrumen SEM untuk melihat profil permukaan dan ketebalan, penentuan bentuk kristal TiO, dengan XRD, serta spektrofotometer UV-Vis untuk menentukan profile serapan cahaya. Aktivitas TiO₂ yang diperoleh ditentukan dengan uji degradasi fenol sebagai model limbah organik. Konsentrasi fenol pada beberapa selang waktu ditentukan dengan spektrofotometer UV-Vis, setelah diberi pereaksi pewarna.

METODE PENELITIAN

Bahan yang digunakan

Prekursor TiO₂ yang digunakan adalah titanium(IV)isopropoksida (TTiP) (Aldrich), isopropanol *pro analysis* untuk pelarut prekursor, fenol sebagai model poloutan, reagen pewarna fenol 4aminoantipirin, kalium ferrisianat (Merck), dan aqua bidestillata (Ikapharmindo). Substrat gelas preparat yang digunakan sebagai sampel pelapisan TiO₂ adalah Sail Brand 32 cat. no. 7107 buatan Cina, berukuran 2,54 x 7,62 mm dengan ketebalan 1 - 1,2 mm.

Imobilisasi TiO2 pada gelas

Sampel gelas preparat dicuci dengan

deterjen sebelum dilapisi, lalu dibilas dengan aseton. Larutan prekursor 0,048 M diteteskan ke atas sampel hingga menutupi permukaan, lalu dipusingkan hingga rata, dibiarkan beberapa saat untuk dan menyempurnakan hidrolisis. Pekerjaan tersebut dilakukan berulang-ulang sebelum diperoleh lapisan tipis TiO_2 dengan berbagai tingkat pengisian. Sampel kemudian dikalsinasi pada suhu 550° C dengan kenaikan 23° C mnt⁻¹ dari suhu ruang dan langsung diturunkan dengan laju -2^o C mnt⁻¹. Setiap sampel gelas preparat diukur beratnya dengan alat timbang Sartorius BP-110S sebelum dan sesudah pelapisan.

Karakterisasi lapisan TiO₂

Penentuan struktur kristal TiO₂ yang dilakukan diperoleh dengan alat difraktometer Philips PW3020 Goniometer. Interpretasi dilakukan melalui perbandingan dengan data pustaka (Cullity, 1959). Untuk mengukur difraksi tidak dilakukan perlakuan pada sudut 2 tambahan. Penentuan ukuran kristal TiO₂ yang diperoleh ditentukan dengan persamaan Scherrer,

$$t = \frac{0.9 \ \lambda}{B \cos \theta_{b}}$$

 λ adalah panjang gelombang sinar-X yang digunakan; B adalah lebar puncak pada setengah intensitas; sedangkan b adalah sudut puncak.

Foto SEM dilakukan dengan alat LEO 420i untuk melihat profil permukaan, sekaligus untuk menentukan ketebalan lapisan tipis TiO_2 . Ketebalan sampel diperoleh dari foto lapisan pada empat titik harga ketebalan, yang dirata-ratakan.

Pengukuran profil serapan lapisan TiO_2 dan uji atenuasi radiasi UV oleh lapisan dilakukan dengan alat Spektrofotometer UV-Vis Hitachi 150-20. Pertama-tama dilakukan penetapan *base line* dengan gelas yang belum dilapisi, sehingga serapan oleh substrat gelas telah dinolkan dan serapan yang terukur adalah hanya oleh lapisan TiO_2 .

Uji aktivitas dan uji adsorbsi

Reaktor uji terdiri dari lampu UV (Blacklight 20 W); wadah sampel terbuat dari teflon; *magnetic stirrer*; dan penutup dari kayu lapis. Jumlah larutan fenol yang digunakan 60 ml dengan kadar 20 ppm. Petikan sampel setiap kali 0,5 ml pada menit ke-0, 30, 60, 90, 120, 150, 180, dan 210, yang disimpan dalam wadah kedap cahaya sebelum dilakukan pewarnaan.

Uji adsorbsi dilakukan dengan membasahi permukaan katalis dengan 2 mL larutan fenol 20, 30 dan 40 ppm, lalu dibiarkan didalam wadah tertutup dan ruang gelap selama 60 menit. Petikan sampel sebanyak 0,5 mL. Hasil yang diperoleh digunakan untuk menentukan harga koefisien Langmuir, K, dengan persamaan di bawah ini:

$$\frac{1}{Kq_{mak}} + \frac{C}{q_{mak}} = \frac{C}{q}$$

dimana C (konsentrasi kesetimbangan fenol dalam ppm) pada suku kedua dari persamaan merupakan harga absis x, sedangkan C/q (q = fenol teradsorbsi dalam mg) adalah harga ordinat y. Harga K ditentukan pada x = 0.

Pewarnaan fenol terlarut dilakukan dengan cara mencampurkan 0,5 mL petikan sampel larutan dengan pereaksi pewarna 0,05 mL 4-aminoantipirin 2%, 0,05 mL kalium ferisianat 8% dan 0,5 mL buffer fosfat 5% pH 10, serta aqua bidestillata 1,5 mL (Rosdiana, 1999). Hasil yang terukur dengan alat spektrofotometer UV-Vis, dibandingkan dengan standar, telah diberi yang yang sama. Pengukuran pewarnaan dilakukan pada = 510 nm.

Hasil Penelitian

Pelapisan TiO₂ pada substrat gelas

Larutan prekursor yang diperoleh sangat jernih dan tidak berwarna. Larutan tetap stabil bila berada dalam wadah tertutup rapat, walaupun di tempat terang selama beberapa pekan. Lapisan larutan prekursor di permukaan gelas mengering dengan cepat dan meninggalkan lapisan putih. Semakin tebal lapisan semakin lambat proses pengeringan. Hal itu disebabkan larutan meresap ke dalam lapisan TiO₂ sudah terbentuk. sehingga vang mempersulit proses penguapan pelarut dan reaksi hidrolisis. Semakin banvak pelapisan, lapisan semakin padat dan kurang berpori, sebagaimana terlihat dalam foto SEM serta hasil pengukuran luas permukaan. Sebagian data karakter hasil pelapisan tampak pada Tabel 1.

Tabel 1. Daftar jumlah pelapisan, tingkat pengisian, dan ketebalan lapisan tipis TiO_2 dari hasil pelapisan pada permukaan gelas penyangga.

Jumlah Pelapisan	Kode Berat TiO2 (mg)		Tingkat Pengisian (mg cm ⁻²)	Ketebalan (µm)		
20	1	1.6	0.0827	0.5032		
30	2	3.2	0.1653	1.0064		
40	A	4.3	0.2222	1.3524		
50	4	5.2	0.2687	1.6354		
80	5	7.8	0.4030	2,4532		
100	В	8.4	0.4340	2.6419		
105	6	9.8	0.5063	3.0822		
160	C	12.6	0.6510	3.9628		
165	7	15.4	0.7957	4.8434		
220	D	15.9	0.8215	5.0007		
Tt ₁	8	25.1	1.2968	7.8942		
Tt ₂	4t	30.2	1.5603	9.4982		
Tt ₃	L	31.4	1.6223	9.8756		
Tt ₄	Kr	37.3	1.9272	11.7312		

Catatan: $Tt_1 > Tt_2 > Tt_3 > Tt_4 > 220$

Hasil foto SEMdan difraktogram sinar-X

Profil permukaan lapisan yang diperoleh relatif rata dan seragam. Permukaan terisi penuh, agak rapat, tetapi masih memperlihatkan struktur berpori. Penampang lapisan TiO₂ tampak padat dan kurang berpori pada perbesaran SEM yang digunakan. Foto SEM tersebut digunakan untuk mengukur ketebalan lapisan tipis, ditentukan dari 4 titik yang dirata-ratakan (Gambar 1). Untuk plat dengan tingkat pengisian 0,40 mg/cm² (sampel #5) diperoleh ketebalan 2,355 µm; 0,80 mg/cm² (sampel #7) 3,62 μm; dan 1,62 mg/cm² (sampel 'L') 10,5 µm. Plot antara

tingkat pengisian dan ketebalan menghasilkan persamaan garis lurus y = 6,09x dengan $r^2 = 0,97$.



Gambar 1. Foto SEM tampak samping lapisan tipis TiO_2 di atas permukaan substrat dari Sampel L (atas), Sampel #7 (tengah), dan Sampel #5 (bawah). Beberapa lapisan tipis dengan tingkat pengisian tertentu ditentukan ketebalannya dengan cara ini.

Pengukuran dengan difraktometer sinar-X pada Gambar 2. memperlihatkan puncakpuncak yang menunjukkan nilai d 3,52; 1,89; dan 2,38, yang merupakan puncakpuncak identitas bentuk kristal anatase dan tidak terdeteksi bentuk kristal rutil.



Gambar 2. Difraktrogram XRD Sampel D. Intensitas difraksi pada sudut 2 θ yang diamati menunjukkan dominasi profile difraktogram struktur anatase.





Gambar 3. Spektrum absorbsi pada daerah uv dari matrik lapisan tipis A,B,C, dan D pada penyangga gelas

Pengukuran serapan Plat A, B, C dan D pada panjang gelombang dari 450 nm hingga 200 nm menghasilkan pola pada Gambar 3. Serapan relatif rendah dan datar teramati untuk sampel B, C, dan D sampai sekitar $\lambda = 385$ nm, sedangkan untuk sampel A serapan naik perlahan sampai sekitar $\lambda =$ 340 nm. Kemudian tampak bahwa plat-plat tersebut memberi serapan yang terus meningkat sampai harga absorbansi mendekati 3 pada sekitar $\lambda = 320$ nm. Semua lapisan tipis yang diperiksa pada prinsipnya, memperlihatkan awal kenaikan serapan (dari arah daerah sinar tampak) pada λ sekitar 385 nm, ekivalen dengan 3,3 eV, yang menunjukkan nilai energi celah dari anatase.

Hasil uji adsorbsi tipis TiO₂

Uji adsorbsi dilakukan terhadap plat dengan tingkat pengisian 1,93 mg/cm² dan ketebalan 11,73 μ m (berkode Kr). Larutan sampel fenol yang digunakan setiap kali adalah 2 ml. Pada konsentrasi awal 20 ppm tercapai konsentrasi kesetimbangan 19,57 ppm; 30 ppm menjadi 29,50 ppm; dan 40 ppm menjadi 39,48 ppm. Dari data ini diperoleh harga q berturut-turut 8,51 x10⁻⁴ mg; 9,98 x 10⁻⁴ mg; dan 10,31 x 10⁻⁴ mg, dan kurva antara konsentrasi awal dibagi dengan konsentrasi kesetimbangan (c/q) terhadap konsentrasi kesetimbangan (q) diperlihatkan pada Gambar 4. Regresi



Gambar 4. Kurva kesetimbangan adsorbsi Langmuir, dari Plat Kr terhadap fenol. Korelasi regresi linear, r^2 = 0,993; dan nilai koefisien Langmuir (K) ditentukan dengan ektrapolasi pada nilai absis (x) sama dengan nol.

linear titik-titik itu membawa kepada harga q maksimum sebesar 13.0 $\times 10^{-4}$ mg, serta harga koefisien Langmuir K = 0,1016 l/mg. Apabila harga K ini dibandingkan dengan hasil-hasil yang diperoleh dari beberapa literatur, nampak diperoleh bahwa nilai yang tidak menunjukkan perbedaan yang dramatis (Tabel 2).

Tabel 2. Harga konstanta Langmuir dari beberapa literatur dan penelitian ini.

Rujukan	Senyawa	Ling	LinM	Kandici			
Hoffmann et al., 1995	fenal	0,0720	9,0069	Suspensi, langu 20w, pH 3,5			
Hoffmans et al., 1995	fend	0,0340	0,0023	Lapizan úpis, lampa 20as, pH 3,6			
DW. Chen et al., 1999	fend	45,2662	4,2600	P25, surperat			
HT. Chang et al., 2000	fen sl	2,3000	0,2165	Loping ton			
Percobase as	fend	0,1016	0,0096	Euperna apar			

Uji aktivitas fotokatalis

Degradasi fotokatalisis fenol mengikuti mekanisme reaksi berikut:

Fenol
$$\xrightarrow{TiO_2 + hv}$$
 intermediet $\xrightarrow{TiO_2 + hv}$ $CO_2 + H_2O$

Teknik pewarnaan yang digunakan memastikan bahwa hanya penurunan fenol yang terdeteksi. Pada Gambar 5 tampak penurunan konsentrasi fenol setelah degradasi fotokatalitik selama 3,5 jam untuk berbeda-beda setiap katalis. Terdapat kecenderungan bahwa semakin tebal lapisan fotokatalis, maka semakin besar penurunan fenol yang dihasilkan.

Pembahasan

Karakterisasi berdasar kurva difraksi Sinar-X Puncak yang tegas pada Gambar 2 mengindikasikan bahwa lapisan TiO_2 terdiri dari kristal anatase. Hal tersebut menunjukkan bahwa teknik kalsinasi yang digunakan cukup untuk mengubah TiO_2 amorf hasil hidrolisis-kondensasi menjadi kristal anatase, dan tidak berlebihan sampai membentuk kristal rutil.

Lebar puncak tertinggi pada 20 25,26 sebesar 0,22 untuk sampel #6 dan 2 25,35 sebesar 0,42 untuk sampel D, menunjukkan bahwa kristal-kristal tunggal yang terbentuk berukuran antara 36 nm dan 19 nm. Perhitungan secara rinci dijabarkan dalam Tabel 3. Ukuran kristal ini sesuai untuk proses hidrolisis yang berlangsung cepat. TTiP terhidrolisis membentuk sol polidispersi yang berisi partikel berukuran 10 - 20 nm (Brinker, 1990).

Tabel 3.	Operasi	perhitungan	ukuran
partikel 7	FiO ₂ denga	n persamaan Scher	rer.

Nomor	Satuan	Simbol	operasi	Pelat A harga	Pelat B harga	
1	saging pt. daw o (Å)	A :-	- 10 - 10 - 10 - 10 - 10 - 10 - 10 - 10	1,5406	1,5406	
. 2	lebu punnik pada 0.5 1(deg)	B		0,4219	0,2200	
3	6 dalam rad	81	8.030 r pi	0,1074	0,0033	
-4	runcuk 24 utven (deg)	ð	- C. 4	25,3500	25,2900	
5	e (rad)	c	aGéG a pi	0,3212	0,2204	
6	Cos q	4	1001	0,9736	0.9758	
7	tobal partical kristal (Å)	t.	0.9 x 1/ (B' x d)	192,9962	370,0488	
2	telasi partikel kristel (nm)		17.18	19,0000	37,0301	

Karakterisasi berdasar foto SEM

Dari salah satu lapisan tipis sebagai wakil diperoleh luas permukaan efektif sebesar 19,3548 cm² dan ketebalan 11,73 μ m (tertinggi yang berhasil dibuat), sehingga diperkirakan masa jenis lapisan TiO₂ yang digunakan dalam penelitian ini adalah 1,6 g/cm³, jauh lebih kecil daripada masa jenis TiO₂ murni dalam literatur, yaitu 3,84 g/cm³ (Weast, 1982). Artinya, kandungan TiO₂ dalam lapisan pada percobaan ini hanya 42%.

Foto SEM juga memperlihatkan bahwa partikel-partikel yang terbentuk ternyata cukup besar. Berdasarkan skala yang ada, ukurannya berdiameter 0,5 sampai 2 μ m, dan dalam jumlah yang sangat kecil tampak ada partikel berdiameter 4 μ m bahkan 14 μ m, yang diduga merupakan pengotor yang muncul ketika proses pelapisan.



Uji absorbsi lapisan tipis TiO₂ terhadap sinar UV

Peningkatan serapan mulai = 385 nm menunjukkan telah terjadi eksitasi elektron dari pita valensi ke pita konduksi dalam kristal TiO₂. Dengan pertambahan energi yang diberikan, maka bertambah pula populasi elektron tereksitasi. Akan tetapi tidak diketahui mengapa terjadi perbedaan mencolok pada profil absorbsi Plat A, serta bentuk lancip dari puncak serapan plat-plat tersebut.

Chang *et al.* (2000) menyatakan bahwa atenuasi adalah fungsi panjang gelombang dan sifat optik katalis. Atenuasi dijelaskan dengan persamaan Beer-Lambert yang mengikuti hukum peluruhan eksponensial.

$$I = I_0 \times 10^{-\alpha} (H^{-z}) \qquad 0 < z < H$$

I₀ adalah intensitas sinar UV dan α adalah koefisien atenuasi untuk UV dalam katalis, sedangkan H adalah tebal katalis. Model yang dikembangkan Chang (2000) telah memprediksikan bahwa atenuasi sempurna hingga katalis tidak teraktifkan bila harga $\alpha = 20 \ \mu m^{-1}$ pada H = 1 μm . Dengan kata lain, tingkat atenuasi yang sama (nol) pada $\alpha = 1 \ \mu m^{-1}$ dicapai bila ketebalan katalis H = 20 μm .

Absorbansi yang terukur kemudian dijadikan harga tetapan atenuasi hukum Beer-Lambert. Panjang gelombang yang digunakan untuk keperluan ini adalah 350 nm, yang merupakan bahu, karena harga ini dekat dengan panjang gelombang yang bersesuaian dengan energi celah pita TiO₂. Harga absorbansi yang terukur adalah 0,53 atau setara dengan transmitan 0,3. Ketebalan Plat B yang memiliki serapan tersebut adalah 2,64 µm dan bila dihitung Beer-Lambert dengan persamaan didapatkan harga $\alpha = 0.20 \ \mu m^{-1}$. Harga tersebut bukan harga mutlak, namun dapat digunakan untuk memprediksi bahwa sampai ketebalan tertinggi yang diperoleh dalam penelitian ini radiasi UV belum tertutupi sempurna, dengan kriteria yang digunakan Chang et al. (2000) bagi radiasi yang ter-blok sempurna.

Uji adsorbsi lapisan tipis TiO₂ terhadap fenol

Uji adsorbsi penentuan luas permukaan menggunakan fenol yang setiap molekulnya diasumsikan menempati ruang 27,95 Å persegi (Tabel 4.). Luas katalis efektif dalam percobaan ini adalah sama dengan luas yang ditempati oleh 13,0 x 10⁻⁴ mg fenol (lihat Uji Adsorbsi diatas), dan penelitian dalam ini didapati luas fotokatalis 23,23 cm², yang berarti hanya 1,2 kali luas satu sisi gelas preparat substrat (Tabel 5).

Tabel 4.Operasi perhitungan luas yang ditempati oleh satu molekul fenol.

Nomar	Satuan	Simbol	operasi	harga
1	massa jenis fenol* (g/ml)	1	Sec. Sugar	1,0590
2	mai fenol/cm3	4	eMr.	0,0112
3	jumlah molekul/on3	6	a x NA	6 7678x10 ²
4	jumlah molekul/om	C	64(1/3)	18915393
5	crivimolekul	d	1/c	5,2667 x 10
6	A/molekul	a	d x 1eB	5,2900

Tabel 5. Operasi perhitungan luas permukaan efektif adsorbsi fenol pada permukaan TiO₂.

Nomer	Satuan	Simbol	operasi	harga
1	maks, mg fenol teradsorbsi	g maks	0.3102	D,D013
2	maks, mol fenol teradsorbsi	k .	(g maks)e-3/Mr	1,3814 ± 10 ³
3	maks, molekul fenol	1.0	k s NA	8,3158 x10 ¹⁶
4	diameter fenol (Å)	d		5,2900
5	A*2/molekul	m	d*Z	27,9492
6	luas area adsorbsi fenol (Å*2)	п	1 a m	2,3242 x10 ⁻¹⁰
7	luas katalis (cm*2)	0	n x 1e-16	23,2400

Katalis dengan lapisan paling tebal dan tingkat pengisian paling tinggi dalam percobaan ini luas permukaannya bertambah hanya 20%. Walaupun tidak dilakukan penentuan luas permukaan terhadap katalis lain, dapat diperkirakan bahwa luasnya akan kurang dari Plat Kr, dengan asumsi seluruh lapisan yang dibuat homogen.

Menggabungkan hasil ini dengan foto SEM dan difraktogram XRD dapat diperoleh kesimpulan awal, bahwa lapisan yang terbentuk sangat rapat dengan sejumlah kecil pori. Ada indikasi bahwa aktivitas katalis akan mencapai maksimum pada ketebalan tertentu.

Penentuan tebal optimum lapisan tipis TiO₂.

Berdasarkan data penurunan konsentrasi fenol untuk masing-masing fotokatalis lapisan tipis, konstanta laju

- 87 -

reaksi ditentukan dengan menggunakan persamaan kinetika Langmuir-Hiselwood berikut:

$$\left(\frac{1}{K} \ln C_t + C_1\right) = . k t + \left(\frac{1}{K} \ln C_0 + C_0\right)$$

Suku di sisi kiri adalah harga ordinat y yang dialurkan terhadap t menghasilkan garis dengan kemiringan -k, dengan k adalah konstanta laju rekasi. Harga K adalah konstanta Langmuir, sedangkan C adalah konsentrasi fenol pada waktu tertentu.

Garis yang dihasilkan kemudian diuji kelinearannya dan didapatkan hasil bahwa harga r berkisar dari 0,91 sampai 0,99 (Tabel 6). Harga k yang diperoleh kemudian diplotkan terhadap tingkat pengisian TiO_2 dan ketebalannya. Gambar 6 menyajikan hubungan tingkat pengisian dengan ketebalan, serta hubungan tingkat pengisian dengan aktivitas fotokatalis yang diwakili oleh harga k laju reaksi.



Gambar 6. Korelasi antara harga k sebagai nilai aktivitas fotokatalis terhadap berbagai tingkat pengisian dan ekivalen ketebalan lapisan tipis TiO₂ pada pelat yang diuji. Nilai K mencapai maksimum pada ketebalan katalis 6,33 µm. [Keterangan: Titik hitam adalah harga k dari beberapa katalis yang menunjukkan kenaikan pada ketebalan rendah, dan kemudian konstan pada ketebalan tinggi. Daerah dengan kecenderungan kenaikan diperlihatkan oleh garis putus-putus yang pertama, sedangkan daerah yang tidak menunjukkan kecenderungan kenaikan (konstan) digambarkan oleh garis putus-putus yang mendatar. Garis kontinyu diagonal menggambarkan hubungan antara ketebalan dan tingkat pengisian TiO2, garis tegak lurus merupakan batas awal kekonstanan].

Peningkatan aktivitas fotokatalis mencapai konstan pada tingkat pengisian TiO₂ 1,04 mg/cm², yang bertepatan dengan ketebalan katalis 6,33 µm. Angka tersebut didapat dari perpotongan kedua garis putus-putus, serta perpotongan garis tegak lurus dengan garis diagonal (Gambar 6). Hasil pengamatan ini menunjukkan bahwa pada rentang ketebalan tertentu, laju degradasi bertambah seiring dengan bertambahnya ketebalan katalis dan kemudian laju (tidak degradasi akan relatif tetap bergantung pada ketebalan) pada rentang ketebalan sesudahnya. Terdapat beberapa penyimpangan dari kecenderungan peningkatan aktivitas katalis. Diduga, akibat kristalinitas yang tidak dapat dipastikan terbentuk secara seragam, dan hal itu menjadi signifikan mengingat luas permukaan katalis yang sangat terbatas.

Hasil ini sejalan dengan penelitian Chen et al. (1999) yang menyatakan bahwa tingkat pengisian katalis optimal yang berhasil diperoleh adalah 0,8 mg/cm². Bahkan pada tingkat pengisian yang lebih besar justru terjadi penurunan, sehingga dari kurva yang dibuatnya seolah-olah aktivitas lapisan dengan tingkat pengisian 1,4 mg/cm² sama dengan yang bertingkat pengisian sekitar 0,45 mg/cm². Tidak disebutkan didalam laporan mereka berapa ketebalan yang dicapai dengan tingkat pengisian katalis tersebut. Akan tetapi berbeda dengan hasil tersebut, sejauh penelitian yang kami laporkan ini, belum ditemukan penurunan aktivitas katalis secara nyata pada tingkat pengisian TiO₂ yang besar.

Penelitian yang dilakukan oleh Chang et al. (2000) dengan metode komputasi memperlihatkan hasil yang serupa dengan Chen et al. (1999), yaitu setelah ketebalan maksimum tercapai lalu konstan, dan aktivitas akhirnva menurun. Chang memperoleh kurva hubungan antara tingkat destruksi senyawa organik (sumbu y) dan ketebalan katalis (sumbu x) yang mencapai maksimum pada ketebalan 2 µm. Aktivitas katalis kemudian konstan hingga ketebalan 8 µm, lalu mulai turun pada ketebalan 9 µm. Katalis dengan tebal 14 µm akhirnya



hanya mempunyai tingkat destruksi senyawa organik yang sama dengan katalis setebal \pm 2 µm, yaitu 33% dari aktivitas maksimum. Termakon *et al.* (dikutip oleh Chang *et al.*, 2000) memperoleh harga ketebalan maksimum setelah 20 pelapisan atau setara dengan ketebalan 6 µm.

KESIMPULAN

Beberapa kesimpulan yang dapat diambil dalam penelitian ini adalah: pertama, konstanta laju reaksi merupakan fungsi luas permukaan, di samping kondisi spesifik masing-masing percobaan, yang berarti pada percobaan ini ditemukan luas permukaan efektif maksimum adalah pada ketebalan 6,33 µm dan pelapisan selanjutnya tidak memberi pengaruh apaapa. Kedua, kadar TiO₂ dalam lapisan yang dibuat di sini adalah 42% dihitung dari perbandingan massa jenis, yang berarti sesungguhnya banyak mengandung pori, tetapi tidak cukup besar untuk dijangkau oleh fenol. Bila digunakan prekursor yang lebih sulit terhidrolisis, diperkirakan akan diperoleh pori yang lebih besar. Ketiga, radiasi UV bukan merupakan faktor pembatas yang mempunyai andil besar dalam inaktivasi katalis bagian terdalam.

UCAPAN TERIMA KASIH

Sebagian penelitian ini didanai Hibah Bersaing VII P3M DIKTI (Kontrak Nomor: 002/HBVII/LP/UI/V/1999; PI: JG), dan DUE Project Karya Siswa DIKTI, Beasiswa Magister dalam negeri untuk RTT.

DAFTAR ACUAN

- Brinker, C.J., Scherer, G. W. 1990, Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing, Academic Press Inc., London; XIII+95.
- Chang, H.T., Wu, N. M., Zhu, F. 2000 "A Kinetic Model For Photocatalytic Degradation of Organic Contaminants in A Thin-Film TiO₂ Catalys", *Water Res.*, 34 (2), 407 – 416.

- Chen, D.W., A. K. Ray, 1999, "Photocatalytic kinetics of phenol and its derivatives over UV irradiated TiO2". *Applied Catalysis B: Environmental*, 23, 143-157.
- Cullity, B.D. 1959, *Element of X-ray Diffraction*, Addison-Wesley Inc. Massachusetts;
- Fujisima, A., K. Honda, 1972, "Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode", *Nature*, 238, 37-38.
- Hoffman, M.R., Martin, S.T., Choi, W.Y., Bahneman, D.W., 1995, "Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis", *Chem. Rev.*, 95, 69.
- Nursiah, 1999, "Studi Pengaruh Variasi Pelarut, Lama Kalsinasi dan Pengulangan Kalsinasi pada Pembuatan Lapisan Tipis TiO2 dari Prekursor Ti(Oipr)2(acac)2 dengan Proses Solgel", Karya Utama Sarjana Kimia, Fakultas MIPA-UI, Depok.
- Ollis, D.F., & Al-Ekabi (editor). 1993. *Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air*, Elsevier, Amsterdam.
- Rosdiana, E., 1999, "Studi Degradasi Fotokatalisis Fenol dengan Katalis Suspensi TiO2", Karya Utama Sarjana Kimia, Fakultas MIPA-UI, Depok.
- Weast, R.C., Melvin J. A., 1982 Handbook of Chemistry and Physics ed 63rd, CRC Press Inc., Florida.





Gambar 5. Kurva dinamika konsentrasi fenol dalam rentang waktu tertentu pada percobaan degradasi fotokatalitik fenol dengan beberapa katalis yang diuji.



Makara, Jurnal Penelitian Universitas Indonesia Volume 5, nomor 2, Seri Sains, Desember 2001 [hal. 81-91]

Tabel 6. Dinamika data absorbansi larutan fenol-aminoantipirin selama uji fotokatalisis dengan berbagai ketebalan lapisan tipis dan operasi perhitungan konstanta laju reaksi, k. [nilai ketebalan lapisan tipis TiO₂ tercantum di atas kode pelat]

	0.00	0.28	2.45	2.64	3.08	3.96	4.84	5.00	7.89	9.50	11.73
Waktu (menit)	Blanko	Plat (1)	Plat #5	Plat B	Plat #6	Plat C	Plat #7	Plat D	Plat 5t	Plat 4t	Plat Kr
0	0.583	0.652	0.648	0.483	0.646	0.502	0.634	0.459	0.344	0.423	0.88
30	0.551	0.634	0.632	0.448	0.618	0.457	0.64	0.451	0.328	0.399	0.562
60	0.551	0.623	0.621	0.446	0.616	0.447	0.616	0.43	0.318	0.381	0.536
90	0.547	0.62	0.622	0.435	0.608	0.423	0.605	0.414	0.317	0.352	0.516
120	0.557	0.607	0.609		0.66	0.411	0.569	0.403	0.307		0.488
150	0.552	0.605	0.601		0.606	0.41	0.57	0.388	0.283	0.344	0.475
180	0.553	0.603	0.595	0.409	0.625	0.394	0.552	0.387	0.251	0.344	0.444
210	0.583	0.595	0.552	0.388	0.557	0.388		0.368	0.251	0.333	0.435
Standar											
5	0.152	0.187	0.182	0.138	0.225	0.136	0.198	0.132	0.079	0.116	0.222
10	0.296	0.346	0.341	0.249	0.373	0.262	0.324	0.249	0.16	0.229	0.444
15	0.439	0.495	0.492	0.364	0.482	0.382	0.493	0.35	0.254	0.333	0.655
20	0.583	0.652	0.648	0.483	0.646	0.502	0.634	0.459	0.344	0.423	0.88
Harga absorbansi	dikonversil	kan ke kons	sentrasi pad	la t menit, k	emudian dip	olotkan anta	ara In Ct + C	t terhadap	t, menghasi	lkan data d	i bawah ini
Korelasi		0.9638	0.9106	0.9734	0.9249	0.9530	0.9657	0.9904	0.9606	0.9651	0.9968
a (intersep)		49.0717	49.7322	48.8116	49.5637	48.1256	50.0297	49.4181	49.9531	48.4611	49.3489
b (slope)		-0.0121	-0.0147	-0.0255	-0.0173	-0.0318	-0.0266	-0.0313	-0.0400	-0.0328	-0.0399
Harga k (-b)		0.0121	0.0147	0.0255	0.0173	0.0318	0.0266	0.0313	0.0400	0.0328	0.0399