

TiO₂ AND TiO₂/ ACTIVE CARBON PHOTOCATALYSTS IMMOBILIZED ON TITANIUM PLATES

Karakterisasi Katalis TiO₂ dan TiO₂/Karbon Aktif yang Diimobilisasikan Pada Pelat Titanium

Winarti Andayani* and Agustin Sumartono

Centre for the Application of Isotopes and Radiation, National Nuclear Energy Agency
Jl. Cinere Pasar Jumat, Lebak Bulus, Jakarta Selatan

Received 12 May 2007; Accepted 12 July 2007

ABSTRACT

Study of TiO₂ and TiO₂ active carbon photocatalyst was done. Immobilization was carried out by sol-gel process using titanium diisopropoxide bis-acetylacetonato as titanium precursor. The catalyst was characterized using XRD and SEM. The activity of catalyst was tested using 10 ppm of pentachlorophenol (PCP) as a model of organic waste. The test was done by irradiating PCP solution using UV lamp and varying the catalysts of TiO₂, and TiO₂/C of 8/2 and 5/5. About 5 mL of sample was taken out at interval time of 1, 2, 4, 6, 8 and 10 h irradiation followed by the measurement of PCP residue and chloride ions. From the characterization results it is known that calcined TiO₂ and TiO₂/C of 8/2 and 5/5 have anatase structure and active as a catalyst. The activity results using PCP as an organic waste showed that combination of TiO₂ and active carbon would increase the activity of the catalyst, but at high percentage of active carbon the performance of the photocatalyst decreased.

Keywords: catayist TiO₂, catayist TiO₂/active carbon, photocatalysis

PENDAHULUAN

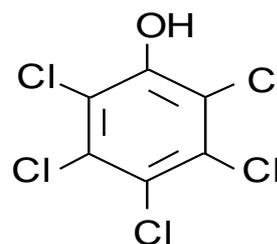
Penelitian tentang fenomena fotokatalitik pada permukaan TiO₂ berkembang pesat meliputi aspek fundamental maupun aspek aplikasi sejak publikasi Fujisima dan Honda [1] tentang fotolisis elektrokimia air pada elektroda semikonduktor TiO₂. Penggunaan katalis TiO₂ dan sinar UV sebagai energi telah digunakan untuk memecahkan berbagai masalah pencemaran lingkungan air, seperti merusak bakteri, virus, untuk mengontrol bau, dan mendegradasi zat organik seperti warna dan pestisida [2-5]

Pada proses fotokatalitik, ketika semikonduktor mengabsorpsi cahaya yang berenergi sama atau lebih besar dari energi celah pitanya maka akan terjadi pemisahan muatan atau fotoeksitasi dalam semikonduktor. Elektron (e) akan tereksitasi ke pita konduksi meninggalkan lubang positif (h⁺) pada pita valensi. Lubang positif ini memiliki afinitas yang tinggi terhadap oksigen dalam molekul H₂O yang teradsorpsi pada permukaan semikonduktor, sehingga akan bereaksi menjadi OH[•] dan H[•]. Radikal hidroksil merupakan spesi yang sangat reaktif menyerang molekul-molekul organik dan mendegradasinya menjadi CO₂ dan H₂O dan ion halida, jika molekul organik mengandung atom halogen. Oksidasi terhadap molekul organik ini bersifat tidak selektif [6].

Pada proses fotokatalitik konvensional, digunakan titanium dioksida serbuk untuk mendegradasi polutan organik, tetapi penggunaannya memberikan dua hambatan yang cukup serius. Pertama, diperlukannya tahap pemisahan TiO₂ dari suspensi. Pemisahan ini

memerlukan waktu yang lama dan biaya yang mahal. Ke dua, dalam sistem suspensi, penetrasi sinar UV menjadi terbatas karena absorpsi yang kuat dari TiO₂ [7]. Oleh karena itu untuk mengatasi masalah ini digunakan TiO₂ yang diimobilisasi pada suatu zat pendukung, biasanya pada logam atau silika. Beberapa peneliti, telah melakukan imobilisasi TiO₂/karbon aktif untuk proses fotodekomposisi propizamida [8]. Imobilisasi lapisan tipis dilakukan dengan metode sol gel menggunakan substrat titanium tetrachloride (TiCl₄). Mereka mendapatkan bahwa laju fotodekomposisi semakin besar dengan adanya karbon aktif pada film fotokatalis hingga mencapai jumlah optimal.

Pada penelitian ini dilakukan imobilisasi TiO₂/karbon aktif pada plat titanium. Plat titanium sering digunakan sebagai penyangga katalis karena sifatnya yang stabil secara kimia dan fisik [9]. Semikonduktor yang terbentuk dikarakterisasi dan diuji aktivitasnya menggunakan pentaklorfenol (PCP) (dengan struktur molekul pada Gambar 1 sebagai model limbah organik.



Gambar 1. Struktur molekul PCP [10]

* Corresponding author.

Email address : winlindu@batan.go.id

METODE PENELITIAN

Bahan

Bahan penelitian yang digunakan antara lain 2 (dua) buah plat titanium 5 x 5 cm², tebal 2 mm, titanium diisopropoksida bisasetil asetonat (TAA) dari aldrich, karbon aktif berkualitas proanalisis, pentaklorfenol, etanol, metanol, asam nitrat (HNO₃), merkuri sianida (Hg(SCN)₂), dan feri nitrat (Fe(NO₃)₃.9 H₂O)

Alat

Peralatan yang digunakan dalam penelitian antara lain peralatan gelas, pH meter, tanur, spektrofotometer UV-Vis, difraktometer sinar – X (XRD), dan scanning electron microscope (SEM),

Prosedur Kerja

Immobilisasi TiO₂ dan TiO₂/karbon aktif pada pelat titanium

Pelat titanium yang akan digunakan mula-mula dipanaskan dalam HCl 10% selama kurang lebih 1 jam. Selanjutnya pelat diampas, dipolis dan diultrasonifikasi dalam pelarut aseton selama 15 menit kemudian dipanaskan pada suhu 900 °C selama 30 menit. Imobilisasi dilakukan dengan proses sol-gel menggunakan prekursor titanium diisopropoksida bisasetil asetonat (TAA). Pelat titanium diimmobilisasi dengan cara menyemprotkan larutan prekursor sehingga didapatkan katalis. Katalis yang akan dibuat adalah katalis TiO₂, katalis TiO₂/karbon aktif 8:2 (W/W) (TiO₂/C = 8/2) dan katalis TiO₂/C = 5/5 (W/W). Katalis TiO₂ dibuat dengan cara menyemprotkan larutan prekursor TAA 0,1 M sebanyak 0,3 mL pada pelat, diratakan, dan dikeringkan dalam oven pada suhu 110 °C selama 10 menit, yang dilanjutkan dengan kalsinasi dalam tanur pada suhu 475 °C selama 20 menit dan didinginkan pada suhu kamar dalam desikator. Proses pelapisan diulang sebanyak 10 kali, hingga diperoleh lapisan tipis putih yang merata pada permukaan pelat titanium. Katalis TiO₂/C = 8/2 (W/W) dibuat dengan cara menyemprotkan 0,3 mL dari campuran 50 mL larutan TAA 0,1 M dan 0,0799 gram karbon aktif. Proses selanjutnya sama dengan pembuatan katalis TiO₂. Katalis TiO₂/C = 5/5 (W/W) dengan cara menyemprotkan 0,3 mL dari campuran 50 mL larutan TAA 0,1 M dan 0,3195 gram karbon aktif. Proses selanjutnya sama dengan pembuatan katalis TiO₂.

Karakterisasi kristal katalis dengan difraksi sinar X

Katalis TiO₂, katalis TiO₂/C = 8/2 (W/W) dan katalis TiO₂/C = 5/5 (W/W) yang terbentuk pada permukaan pelat titanium dikarakterisasi dengan alat difraksi sinar x (XRD) untuk mengetahui struktur kristalnya. Struktur katalis dapat diketahui dengan cara membandingkan nilai 2 θ dari hasil pengukuran difraksi sinar x dengan kartu interpretasi TiO₂. Katalis juga

dikarakterisasi dengan SEM dan EDX untuk mengetahui distribusi TiO₂/karbon aktif pada permukaan pelat titanium dan untuk melihat tampilan permukaan kristal.

Uji Aktivitas Katalis

Katalis TiO₂, katalis TiO₂/C = 8/2 dan katalis TiO₂/C = 5/5 yang terbentuk pada permukaan pelat titanium diuji aktivitasnya menggunakan larutan PCP dalam air sebagai model limbah organik. 2 (dua) buah katalis diletakkan dalam bak reaktor yang telah diisi 400 mL larutan PCP. Di bagian tengah reaktor diletakkan pengaduk magnet. Larutan disinari dengan sinar UV *black light*. Selama iradiasi suhu larutan berkisar antara 34 – 38 °C. Konsentrasi awal PCP 10 ppm masing-masing diatur pada pH 7. Iradiasi dilakukan selama 10 jam. Larutan disampling sebanyak 5 mL untuk dilakukan pengujian setelah iradiasi 1, 2, 4, 6, 8, dan 10 jam.

Pengujian larutan sebelum dan sesudah iradiasi dengan adanya katalis

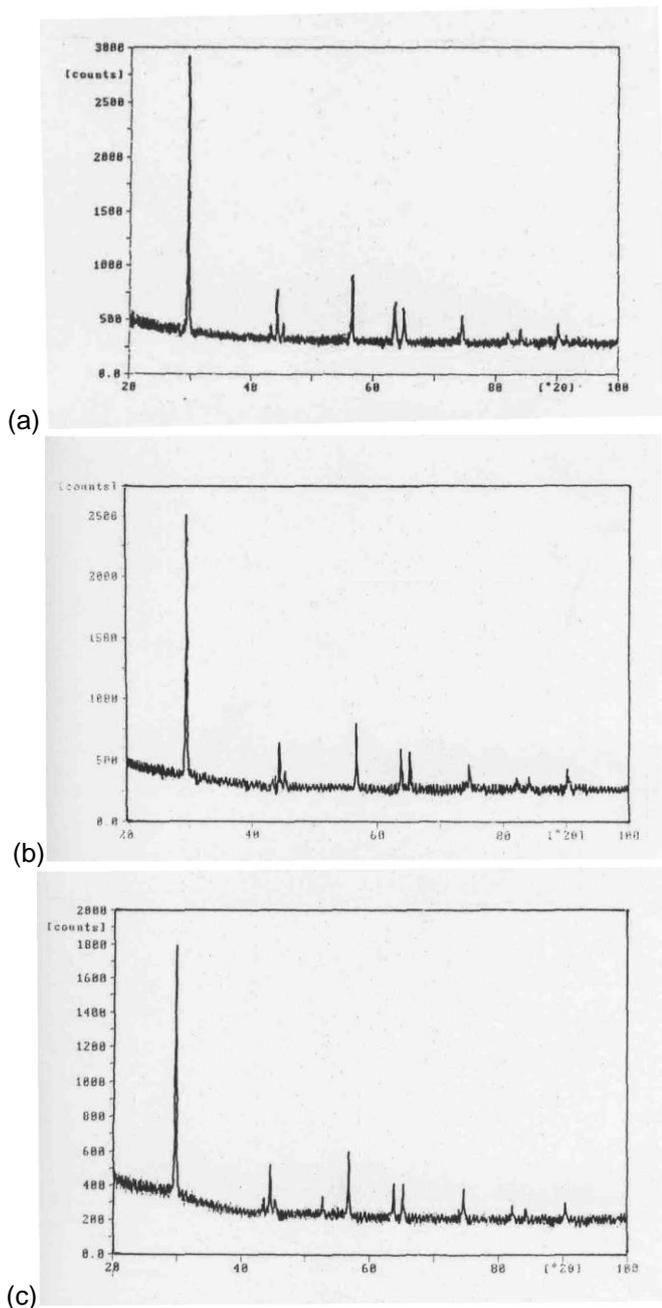
Larutan PCP setelah disinari dengan sinar UV dengan adanya katalis TiO₂, katalis TiO₂/C = 8/2 dan katalis TiO₂/C = 5/5 ditentukan jumlah residu PCP serta ion klorida dalam larutan. Residu PCP ditentukan dengan cara mengukur secara langsung dengan alat spektrofotometer UV-Vis. Konsentrasi ion klorida di dalam larutan diukur dengan metode feri tiosianat⁶[11].

HASIL DAN PEMBAHASAN

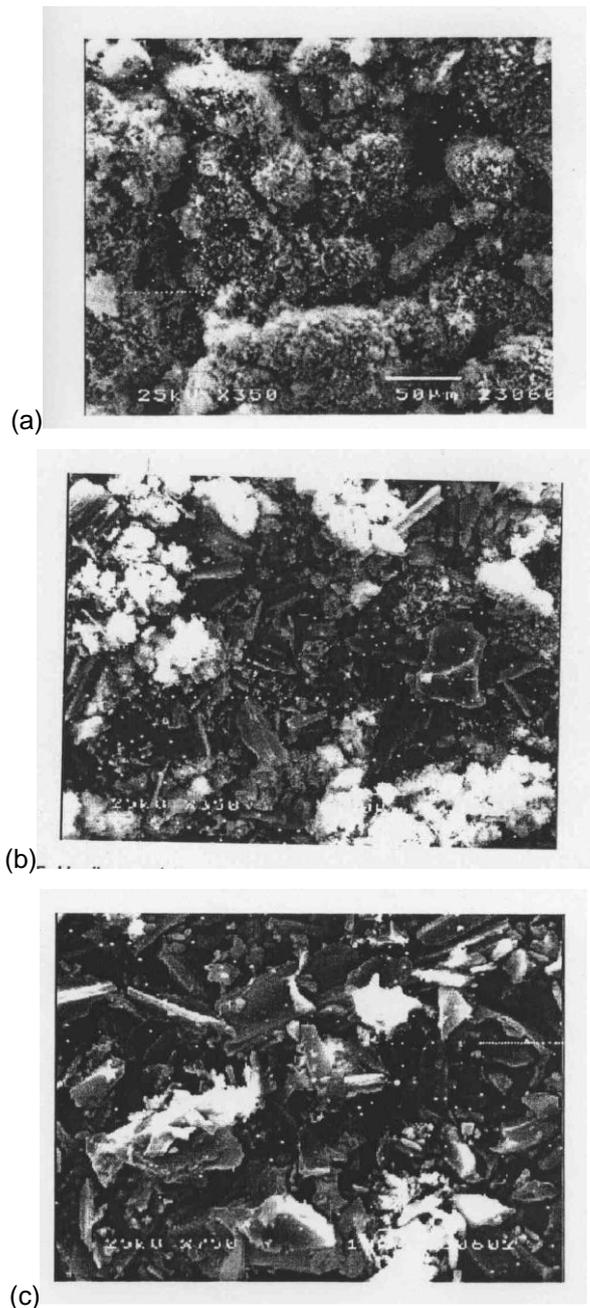
Karakterisasi Katalis TiO₂, katalis TiO₂/C = 8/2 dan katalis TiO₂/C = 5/5

Karakterisasi katalis TiO₂, katalis TiO₂/C = 8/2 dan katalis TiO₂/C = 5/5 yang terbentuk pada permukaan pelat titanium dilakukan dengan alat XRD dan SEM. Hasil pengukuran XRD lapisan tipis TiO₂, katalis TiO₂/C = 8/2 dan katalis TiO₂/C = 5/5, masing-masing dapat dilihat pada Gambar 2. Nampak bahwa ketiga gambar tersebut memperlihatkan puncak-puncak dengan pola yang sama. Puncak-puncak tersebut memberikan informasi identitas dari bentuk kristal anatase atau rutil. Bentuk kristal TiO₂ dapat diketahui dengan membandingkan nilai 2θ dari hasil pengukuran dengan kartu interpretasi data yang hasilnya ditampilkan pada Tabel 1. Tabel 1 menunjukkan adanya nilai 2θ dari 3 buah puncak dengan intensitas tertinggi, yang bila dibandingkan dengan kartu interpretasi data, maka lapisan tipis TiO₂, katalis TiO₂/C = 8/2 dan katalis TiO₂/C = 5/5 mempunyai struktur anatase.

Pemotretan permukaan katalis dengan alat SEM dilakukan untuk mengetahui gambaran keadaan fisik, yaitu distribusi lapisan tipis katalis TiO₂, TiO₂/C = 8/2 dan TiO₂/C = 5/5 pada permukaan pelat titanium yang



Gambar 2. Difraktogram lapisan tipis katalis hasil kalsinasi : (a) TiO_2 (b) $\text{TiO}_2/\text{C} = 8/2$ (c) $\text{TiO}_2/\text{C} = 5/5$



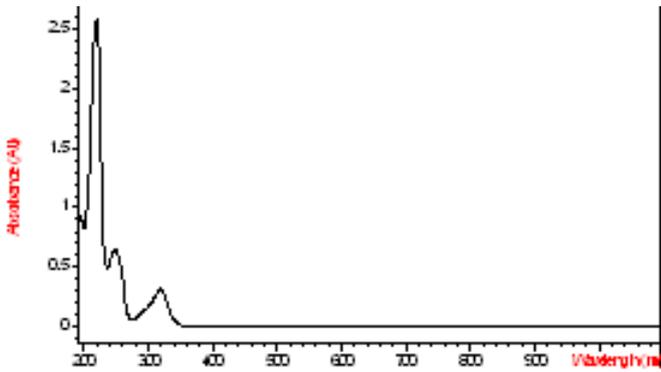
Gambar 3. Foto permukaan lapisan tipis katalis dengan alat SEM: (a) TiO_2 (b) $\text{TiO}_2/\text{C} = 8/2$ (c) $\text{TiO}_2/\text{C} = 5/5$

Table 1. Nilai 2θ dari kartu interpretasi data dan difraktogram lapisan tipis katalis TiO_2 , $\text{TiO}_2/\text{C} = 8/2$ dan $\text{TiO}_2/\text{C} = 5/5$

Kartu interpretasi data			Nilai 2θ		Bentuk kristal
Rutile	Anatase	TiO_2	$\text{TiO}_2/\text{C} = 8/2$	$\text{TiO}_2/\text{C} = 5/5$	
31,972	29,493	29,610	29,670	29,800	anatase
42,160	44,238	44,325	44,415	44,515	anatase
64,031	56,458	56,570	56,610	56,695	anatase

hasilnya ditampilkan pada Gambar 3. Hasil pemotretan lapisan tipis TiO_2 pada Gambar 3(a) menunjukkan bahwa lapisan tipis TiO_2 pada permukaan kurang merata

dan ukurannya cukup seragam. Hasil pemotretan lapisan tipis $\text{TiO}_2/\text{C} = 8/2$ (Gambar 3(b)) menunjukkan bahwa TiO_2 masih terlihat cukup dominan pada



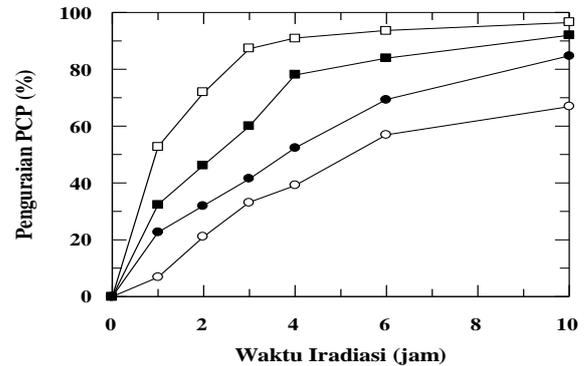
Gambar 4. Spektrum serapan larutan PCP dalam air dengan spektrofotometer UV-Vis

permukaan pelat karena jumlah TiO_2 lebih besar dibandingkan dengan jumlah karbon aktif. Berbeda dengan hasil pemotretan permukaan pelat $\text{TiO}_2/\text{C} = 5/5$ (gambar 3(c)), karbon aktif terlihat menutupi permukaan titanium.

Uji Aktivitas Katalis TiO_2 , $\text{TiO}_2/\text{C} = 8/2$ dan $\text{TiO}_2/\text{C} = 5/5$

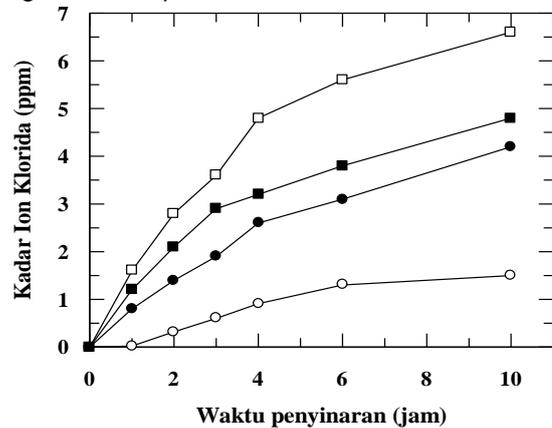
Katalis TiO_2 , $\text{TiO}_2/\text{C} = 8/2$ dan $\text{TiO}_2/\text{C} = 5/5$ hasil kalsinasi diuji aktivitasnya menggunakan PCP sebagai model limbah organik. Semakin besar aktivitasnya, maka katalis mempunyai kemampuan yang lebih besar dalam menguraikan PCP. Larutan PCP dianalisis dengan spektrofotometer UV-Vis untuk mengetahui sisa PCP, dimana larutan PCP mempunyai absorbansi maksimum pada panjang gelombang 220 nm (Gambar 4). Konsentrasi PCP dalam larutan dihitung berdasarkan hukum Lambert Beer. Persentase penguraian PCP dihitung dengan cara membandingkan konsentrasi PCP sebelum dan sesudah iradiasi.

Kurva penguraian PCP sebagai fungsi waktu iradiasi pada berbagai perlakuan yang berbeda yaitu PCP diiradiasi dengan UV saja, diiradiasi dengan adanya katalis TiO_2 , $\text{TiO}_2/\text{C} = 8/2$ dan $\text{TiO}_2/\text{C} = 5/5$ dapat dilihat pada Gambar 5. Gambar 5, menunjukkan bahwa senyawa PCP dalam air terurai pada semua perlakuan yaitu larutan yang diiradiasi dengan UV saja, maupun yang diiradiasi dengan UV dengan adanya katalis TiO_2 , $\text{TiO}_2/\text{C} = 8/2$ dan $\text{TiO}_2/\text{C} = 5/5$. Penguraian PCP pada berbagai perlakuan ini mempunyai pola yang sama, dimana bertambahnya waktu iradiasi dari 0 sampai dengan 10 jam, persentase penguraian mengalami peningkatan. Penguraian paling optimal terjadi pada larutan PCP yang diiradiasi dengan adanya katalis TiO_2/C . Pada larutan PCP yang diiradiasi dengan UV saja sampai dengan 10 jam, PCP terurai hanya 60%. Larutan yang diiradiasi dengan UV dengan adanya katalis TiO_2 , sampai dengan 10 jam PCP terurai 80%. Jadi ada peningkatan penguraian. Hal ini menunjukkan bahwa katalis TiO_2 mempunyai sifat aktif sebagai katalis.



○ UV ● UV-TiO₂ □ UV-TiO₂/C = 8/2 ■ UV-TiO₂/C = 5/2

Gambar 5. Penguraian PCP setelah diiradiasi dengan UV, pada waktu yang berbeda dengan adanya katalis dengan dan tanpa karbon aktif



○ UV ● UV-TiO₂ □ UV-TiO₂/C = 8:2 ■ UV-TiO₂/C = 5:5

Gambar 6. Kadar ion klorida dalam larutan setelah diiradiasi dengan UV, pada waktu yang berbeda dengan adanya katalis dengan dan tanpa karbon aktif

Larutan yang diiradiasi dengan UV dengan adanya katalis $\text{TiO}_2/\text{C} = 8/2$, penguraian mendekati 100% iradiasi UV dengan adanya katalis TiO_2 dan karbon aktif lebih efektif dalam menguraikan PCP. Hal ini dapat dijelaskan sebagai berikut, apabila dalam katalis terdapat adsorban seperti karbon aktif, maka substrat dalam hal ini PCP akan mengalami kontak dengan permukaan katalis TiO_2 melalui permukaan perantara adsorban karbon aktif. Katalis TiO_2 yang menempel pada permukaan karbon aktif akan berkontak pula dengan substrat PCP yang diserap oleh permukaan karbon aktif. Dengan demikian proses fotokatalisis akan berlangsung lebih mudah. Penguraian agak menurun mencapai 90%, pada penggunaan katalis $\text{TiO}_2/\text{C} = 5/5$. Penurunan penguraian ini disebabkan sebagian permukaan katalis TiO_2 tertutup oleh karbon aktif (Gambar 5).

Uji aktivitas katalis TiO_2 /karbon aktif ($\text{TiO}_2/\text{C} = 8/2$) dan katalis $\text{TiO}_2/\text{C} = 5/5$ dengan PCP sebagai

model limbah juga dapat dilihat dari adanya penambahan kadar ion klorida dalam larutan hasil penguraian. Hal ini karena iradiasi PCP dengan atau tanpa katalis akan menyebabkan PCP terurai dan ion klorida merupakan salah satu senyawa hasil penguraian. Kurva kadar ion klorida sebagai fungsi waktu iradiasi pada berbagai perlakuan yang berbeda yaitu PCP diiradiasi dengan UV saja, PCP diiradiasi dengan adanya katalis TiO_2 , PCP diiradiasi dengan adanya $TiO_2/C = 8/2$ dan PCP diiradiasi dengan adanya katalis $TiO_2/C = 5/5$ dapat dilihat pada Gambar 6.

Dari Gambar 6, terlihat bahwa penguraian PCP oleh iradiasi UV dengan adanya katalis $TiO_2/C = 8/2$ merupakan perlakuan yang paling baik dibandingkan dengan perlakuan lainnya. Pelepasan ion klorida dari senyawa PCP dengan adanya katalis $TiO_2/C = 8/2$ memerlukan waktu paling cepat bila dibandingkan dengan perlakuan lainnya. Pada konsentrasi awal PCP 10 ppm, untuk mencapai terlepasnya klor dari PCP sebesar 99,73%, pada perlakuan dengan UV saja diperlukan waktu 10 jam sedangkan perlakuan dengan UV dengan adanya katalis TiO_2 , membutuhkan waktu 5 jam. Pada perlakuan iradiasi UV dengan adanya katalis $TiO_2/C = 8/2$ diperlukan waktu lebih singkat lagi yaitu 4 jam untuk mencapai terlepasnya klor dari PCP sebesar 99,81%,

KESIMPULAN

Dari hasil penelitian ini dapat diambil kesimpulan bahwa lapisan tipis katalis TiO_2 , $TiO_2/C = 8/2$ dan $TiO_2/C = 5/5$ hasil kalsinasi mempunyai struktur anatase dan bersifat aktif sebagai katalis. Dari hasil uji aktivitas katalis menggunakan PCP sebagai model limbah organik menunjukkan, bahwa kombinasi TiO_2 dan karbon aktif dapat meningkatkan aktivitas katalis,

namun kadar karbon aktif yang lebih besar dapat menurunkan sifat aktivitas katalis

DAFTAR PUSTAKA

1. Fujisima, A.K, and Honda, K., 1972, *Nature*, 238
2. Sunada, K., Kikuchi, Y., Hashimoto, K., and Fujishima, A., 1998, *Environ. Sci. Tech*, 32, 726-728
3. Mills, G., and Hoffmann, R., 1993, *Environ. Sci. Tech*, 27, 1681-1689
4. Topalov, A., Gabor, D.M., and Csanadi, J., 1999, *Wat. Res.*, 6, 1371-1376.
5. Pramauro, E., Prevot, A.B., Vincenti, M., and Brizzolesi, G., 1992, *Environ.Sci.Tech*, 31, 3126-3131
6. Linsebigler, A.L., Guanguan, L., and Yates. J.T., 1995, *Chem. Rev*, 95, 735-758
7. Fujishima, A., Hashimoto, K., and Watanabe, T., 1999, *TiO₂ Photocatalysis, Fundamentals and Applications*, BKC Inc, Japan
8. Torimoto, T., Ito, S., and Yoneyama, H., 1999. *Effect of Adsorbant Used as Support for Titanium Dioxide Loading on Photocatalytic Degradation of Propylamide*, Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Osaka University
9. Dvoranova, D., Brezowa, V., Mazur, M., and Malati, M., 2002, *Appl. Catal.: Env*. 37, 91-105
10. Hayes, W.J., and Laws, E.R., 1991, *Handbook of Pesticide Toxicology, Classes of Pesticides*, Vol. 3, Academic Press, Inc, , 1206 – 1216
11. Anonim, 1998, *Methods for The Examination of Water and Wastewater*, 20 Th Edition, American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environment Federation, USA, 4-70 – 4-71