



PENGARUH DOPING-N PADA AKTIVITAS FOTOKATALIS TiO_2 UNTUK DEGRADASI METHYL ORANGE

Endah Suci Amalina^{*}), Harjito dan Sigit Priatmoko

Jurusan Kimia FMIPA Universitas Negeri Semarang

Gedung D6 Kampus Sekaran Gunungpati Telp. (024)8508112 Semarang 50229

Info Artikel

Sejarah Artikel:
Diterima Maret 2016
Disetujui April 2016
Dipublikasikan Mei 2016

Kata kunci:
titanium dioksida
urea
metil jingga

Abstrak

Telah dilakukan penelitian tentang sintesis N-TiO₂ dan aplikasinya sebagai pendegradasi *methyl orange* untuk (i) mengetahui pengaruh doping-N terhadap energi *gap* (ii) mengetahui pengaruh suhu kalsinasi terhadap N-TiO₂ (iii) mengetahui konsentrasi doping-N pada TiO₂ yang paling baik untuk mendegradasi *methyl orange*, dan (iv) mengetahui pada suhu kalsinasi TiO₂ terdoping N yang paling baik untuk mendegradasi *methyl orange*. Fotokatalis N-TiO₂ disintesis menggunakan metode sol gel dengan precursor TiIPP. Hasil sintesis dikarakterisasi dengan XRD untuk mengetahui kristalinitas dan ukuran partikel, spektrofotometer DR-UV digunakan untuk mengetahui energi *gap*, sedangkan spektrofotometer FT-IR untuk mengetahui gugus fungsi. Hasil karakterisasi menunjukkan variasi rasio mol N₁-T, N₂-T dan N₃-T memiliki nilai energi *gap* berturut-turut sebesar 3,13; 3,14 dan 3,12 eV. Hasil karakterisasi XRD menunjukkan bahwa N₁-T, N₂-T dan N₃-T memiliki ukuran partikel sebesar 34,7; 28,4 dan 41,1 nm. Hasil karakterisasi FT-IR menunjukkan vibrasi ulur -OH dari gugus TiOH sebesar 3600-3400 cm⁻¹. Hasil uji kinerja pada sintesis N₃-T dengan suhu yang paling baik yaitu 550°C memiliki kemampuan untuk bisa mendegradasi *methyl orange*.

Abstract

Has done research on the synthesis of N-TiO₂ and its application as degrading methyl orange to (i) the effect of doping-N to the energy gap (ii) the effect of calcination temperature on the N-TiO₂ (iii) know the doping concentration of N-TiO₂ on the most good to degrade methyl orange (iv) determine the calcination temperature of TiO₂ doped N best to degrade methyl orange. N-TiO₂ photocatalyst synthesized using sol-gel method with TiIPP precursor. Synthesis product is characterized by XRD to determine crystallinity and particle size, the DR-UV spectrophotometer is used to determine the energy gap, while the FT-IR spectrophotometer to determine the functional group. The results showed variations in the mole ratio of N₁-T, N₂-T and N₃-T has the value of the energy gap in a row at 3.13, 3.14 and 3.12 eV. XRD characterization results indicate that N₁-T, N₂-T and N₃-T has a particle size of 34.7, 28.4 and 41.1 nm. FT-IR characterization results showed -OH stretching vibration from the group TiOH at 3600-3400 cm⁻¹. Performance test results on the synthesis of N₃-T with the best temperature is 550°C has the ability to be able to degrade methyl orange.

Pendahuluan

Titanium dioksida (TiO_2) merupakan semikonduktor bersifat fotokatalis, dapat diaktifkan oleh cahaya pada tingkat energi yang sesuai. Dilaporkan bahwa fotokatalis TiO_2 dengan iluminasi cahaya ultra ungu (UV) mampu mendegradasi senyawa organik seperti metilen biru (Fujisima, *et al.*; 2000). Penyerapan sinar tampak oleh fotokatalis TiO_2 adalah karena adanya pengotor terpendek pada celah pita. Ditemukan bahwa masuknya atom N kedalam TiO_2 akan mempengaruhi celah pita energi yang dimiliki TiO_2 , karena adanya terjadi pencampuran yang kuat antara orbital atom N dan atom O. Dengan demikian masuknya atom N akan mempersempit celah pita energi, sehingga menjadikan aktivitas fotokatalis bergeser ke arah sinar tampak (Di valentin, *et al.*; 2004).

Penelitian yang dilakukan oleh Riyani (2012) menunjukkan bahwa urea bisa digunakan sebagai sumber N untuk mensubstitusi sebagian atom O pada TiO_2 . Secara umum tujuan penambahan N kedalam TiO_2 adalah untuk memperluas aktivitas fotokatalis ke daerah sinar tampak. Asahi, *et al.* (2001) melaporkan bahwa doping N ke dalam TiO_2 menunjukkan peningkatan dramatis dibandingkan TiO_2 tanpa doping dalam hal absorpsi sinar dan aktivitas fotokatalis untuk cahaya tampak. Dilaporkan pula bahwa substitusi sebagian atom O oleh N dalam anatase TiO_2 akan menghasilkan penyempitan *band gap* yang didorong oleh pencampuran atom N dengan atom O.

Perbedaan konsentrasi dopan dalam struktur TiO_2 akan berpengaruh terhadap celah pita energi TiO_2 . Hal ini disebabkan masuknya dopan dengan kadar yang berbeda akan merubah pola pencampuran orbital 2p N dari 2p O. Peningkatan kadar dopan N tidak selalu berbanding lurus dengan penurunan celah pita energi TiO_2 (Yang, *et al.*; 2010).

Metil jingga (*methyl orange*/MO) adalah senyawa dengan rumus $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_3\text{NaO}_3\text{S}$ dan biasanya dipakai sebagai indikator dalam titrasi asam basa. Indikator *methyl orange* ini akan berubah warna dari merah pada pH di bawah 3,1 dan menjadi warna kuning pada pH di atas 4,4. Zat warna tekstil merupakan salah satu pencemar yang bersifat *non-biodegradable*, umumnya dari senyawa azo dan turunnya yang merupakan gugus benzena. Senyawa azo digunakan sebagai senyawa celup, yang dinamakan azo *dyes*. Salah satu zat warna azo yang banyak digunakan dalam proses pencelupan adalah *methyl orange*. Senyawa azo bila terlalu

lama di lingkungan, akan menjadi sumber penyakit karena sifatnya karsinogenik dan mutagenik. Oleh karena itu perlu dicari alternatif efektif untuk menguraikan tersebut (Endang, *et al.*; 2011).

Pada penelitian ini telah dilakukan fotodegradasi terhadap *methyl orange* dengan menggunakan fotokatalis TiO_2 -doping-N. Faktor-faktor yang mempengaruhi proses fotodegradasi dengan menggunakan TiO_2 terdoping N akan dipelajari antara lain: (i) waktu penyinaran, energi radiasi dari penyinaran dapat mempengaruhi reaksi kimia yang terjadi (ii) suhu kalsinasi antara 450, 500 dan 550°C, dari suhu kalsinasi dapat mempengaruhi doping-N terhadap karakterisasi TiO_2 .

Metode Penelitian

Alat yang digunakan dalam penelitian adalah *magnetic stirrer*, oven, neraca analitik, *cleaning bath ultrasonic*, *furnace*, *X-Ray Diffraction* (Siemens D-5000), TEM (*Transmission Electron Microscopy*), *Diffuse Reflectance Ultra Violet* (DR-UV) (UV 1700 PHARMASPEC), TiO_2 , urea, TiPP, *methyl orange*, etanol, CH_3COOH dengan *grade pro analyst* buatan Merck, aqua DM.

Preparasi TiO_2 dengan variasi dopan N mengadopsi metode yang dilakukan oleh Guo, (2000) yang dimodifikasi dengan metode sonokimia. Perlakuan awal dilakukan dengan menyiapkan sebanyak 8,797 mL TiPP 98% yang telah dilarutkan kedalam etanol 96% sebanyak 30 mL kemudian dilakukan proses sonikasi selama 15 menit. Proses sonikasi dilakukan dengan memasukkan larutan dalam gelas beaker ke dalam *ultrasonic bath* sehingga adanya getaran inilah larutan akan menjadi lebih homogen. Ditambah larutan yang terdiri dari campuran 10 mL aqua DM, 5 mL CH_3COOH 100% dan 30 mL etanol 96%, dan dilakukan proses sonikasi selama 15 menit. Untuk dopan N dibuat dengan melarutkan sebanyak urea 0,0107 g ke dalam 30 mL etanol. Secara tetes demi tetes larutan tersebut ditambahkan sambil disonikasi selama 15 menit. Larutan di-aging selama 24 jam pada suhu kamar hingga membentuk gel. Untuk menguapkan pelarut etanol dan air sampel dikeringkan dalam oven pada suhu 100°C selama 3 jam. Proses pemanasan dengan *furnace* dilakukan pada suhu 550°C selama 3 jam sehingga didapatkan serbuk oksida berwarna putih.

Hasil sintesis N- TiO_2 yang menunjukkan hasil paling baik dari penelitian kemudian dikarakterisasi dengan menggunakan XRD,

setelah dikarakterisasi kemudian dilakukan pengujian efektivitas katalis N-TiO₂ pada degradasi *methyl orange*, dengan menggunakan reaktor fotokatalis yang dilengkapi dengan lampu UV pada panjang gelombang 365 nm dan waktu penyinaran optimum. Dari hasil waktu optimasi penyinaran yang didapatkan yaitu selama 120 menit. Sebanyak 25 mL larutan *methyl orange* 20 ppm ditempatkan dalam reaktor bersama dengan katalis N-TiO₂ sebanyak 50 mg, kemudian sistem disinari dengan sinar UV dan diaduk secara kontinu dengan *magnetic stirrer*. Penyinaran dilakukan dengan lama penyinaran 120 menit. Konsentrasi dari sampel ditentukan dengan spektrofotometer UV-Vis (Ali; 2006).

Hasil dan Pembahasan

Pada preparasi N-TiO₂ larutan prekursor Ti isopropoksida akan mengalami hidrolisis membentuk [Ti(OH)₄] setelah direaksikan dengan campuran air, etanol dan CH₃COOH. Setelah CH₄N₂O ditambah kedalam campuran tersebut, maka nitrogen juga akan mengalami hidrolisis membentuk NH₃.

Perlakuan sonikasi menyebabkan larutan tampak lebih homogen dengan membentuk suspensi berwarna putih, karena terjadi pemecahan agregat hidroksida logam dengan adanya radiasi gelombang ultrasonik sehingga akan terjadi difusi atom antara kedua molekul, selanjutnya larutan mengalami reaksi kondensasi dan melepaskan H₂O menjadi N-TiO₂.

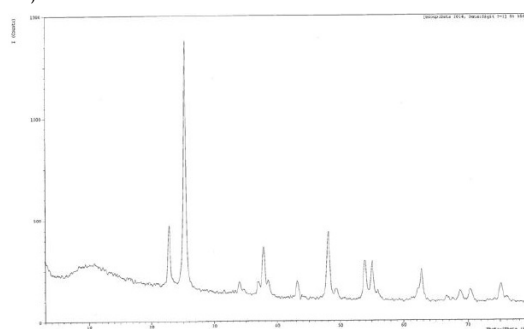
Hasil diatas menunjukkan bahwa celah pita energi N-TiO₂ masih berada dalam rentang semikonduktor. Semakin kecil celah pita energi maka efisiensi yang dihasilkan semakin besar. Penambahan N (urea) dapat mempengaruhi nilai celah pita energi. Celah pita energi terkecil diberikan oleh N-TiO₂ 5% pada suhu 550°C mol sebesar 3,011 eV. Besarnya celah pita energi (energi *gap/Eg*), posisi energi pita konduksi dan pita valensi akan menentukan karakter fotokatalis dalam hal kebutuhan energi foton yang diperlukan untuk mengaktifkan dan berapa kekuatan oksidasi atau reduksinya setelah diaktifkan (Gunlazuardi; 2001). Penambahan N (urea) mampu mencegah pertumbuhan kristal dan menurunkan energi *gap*. Nanopartikel TiO₂ murni memiliki energi *gap* sebesar 3,2 eV (Guo, *et al.*; 2010). Hal ini menunjukkan bahwa terjadi penurunan energi *gap* setelah penambahan N (urea). Nilai *Eg* N-TiO₂ yang sesuai dengan nilai *Eg* TiO₂ secara teori juga menunjukkan bahwa N-TiO₂ akan memiliki kemampuan fotokatalitik yang baik jika diujikan untuk mendegradasi *methyl orange*.

Hasil difraksi sinar X dilakukan dengan menggunakan *X-ray Diffractometer Philips* tipe *X'Pert*, tabung anoda Cu. Berdasarkan data *Powder Diffraction File* (PDF) nomor #84-1285, TiO₂ (*anatase*) mempunyai struktur kristal yang berbentuk tetragonal dengan panjang sumbu a = b = 3,780 Å, c = 9,510 Å (PCPDFWIN, 1998). Untuk mengetahui ukuran partikel dan morfologinya menggunakan XRD. Hasil karakterisasi ditunjukkan pada Tabel 1.

Tabel 1. Hasil perhitungan ukuran partikel TiO₂

Sampel	Ukuran partikel (nm)
Metode N (1%)-TiO ₂	31,222
Metode N (3%)-TiO ₂	25,703
Metode N (5%)-TiO ₂	36,848

Dari data difraksi sinar X dapat diketahui bahwa ukuran kristal tunggal yang dihasilkan yaitu 31,222 nm untuk N-TiO₂ metode 1%, 25,7031 nm untuk N-TiO₂ metode 3% dan 36,8486 nm untuk N-TiO₂ untuk metode 5%. Metode pencampuran reaktan dibuktikan sangat berpengaruh terhadap ukuran partikel. Kepolaran suatu pelarut sangat mempengaruhi ukuran partikel. Metode 3% memberikan ukuran partikel yang lebih kecil, karena TiIPP mudah terhidrolisis oleh air sehingga harus dilarutkan terlebih dahulu dalam etanol. TiIPP lebih polar sehingga memberikan hasil yang lebih homogen dan memberikan ukuran partikel yang lebih kecil. Berdasarkan hasil penelitian Sikong, *et al.* (2008) ukuran kristal yang terbentuk dari N-TiO₂ *anatase* pada suhu kalsinasi 500°C adalah 23,64 nm.



Gambar 1. Difraktogram difraksi sinar X dari N (5%)-TiO₂

Pada difraktogram N-TiO₂ metode 1, 3 dan 5% terdapat refleksi dengan intensitas yang tajam pada daerah 2θ = 25,2831° untuk metode 1%, 2θ = 25,2965° untuk metode 3% dan 2θ = 25,2286° untuk metode 5% yang merupakan puncak karakteristik TiO₂ dengan bentuk *anatase*. Dari difraktogram N-TiO₂ metode 1, 3 dan 5% tidak terlihat refleksi TiO₂ secara jelas di daerah 2θ sebelum 20°. Hal ini dapat terjadi karena refleksi TiO₂ baik *anatase* maupun *rutil*

tidak muncul pada 2θ kurang dari 20° . Refleksi TiO_2 mulai terlihat antara $2\theta = 25^\circ$ hingga $2\theta = 75^\circ$. Refleksi ini terlihat jelas pada $2\theta = 25, 38, 48, 55, 62^\circ$. Pada N- TiO_2 metode 1% memiliki intensitas yang hampir sama pada N- TiO_2 metode 3% dan metode 5%. Hal ini terjadi karena tumpang tindih refleksi TiO_2 dan N. Sedangkan pada $2\theta = 25^\circ$ terjadi *splitting* puncak menjadi dua yang disebabkan karena munculnya refleksi N. Puncak ini merupakan puncak TiO_2 dengan bentuk *anatase*. Daerah $2\theta = 48^\circ$ juga menunjukkan refleksi dari TiO_2 dengan bentuk *anatase*. Menurut data *Powder Diffraction File* (PDF) kristal TiO_2 muncul pada daerah $2\theta = 25, 38, 48, 54, 62^\circ$. TiO_2/N hasil sintesis telah memiliki kesesuaian dengan material TiO_2 dari data *Powder Diffraction File* (PDF) nomor 84-1286 yaitu kristal fase *anatase*.

Simpulan

Pengaruh pada doping-N terhadap nilai celah pita energi (*band gap*) TiO_2 hasil sintesis yaitu dapat menurunkan celah pita energi pada fotokatalis TiO_2 karena dapat mendekatkan jarak (*gap*) antara pita valensi dengan pita konduksi pada titania. Pada sintesis ini N (5%)- TiO_2 yang paling baik. Pada suhu kalsinasi terhadap TiO_2 terdoping N berpengaruh pada pembentukan kristal karena perbedaan bentuk kristal juga akan mempengaruhi aktivitas fotokatalis TiO_2 . Bentuk kristal *anatase* memiliki aktivitas fotokatalis yang terbaik dibandingkan bentuk *rutil* dan *brookit*. Oleh karena itu, suhu 550°C merupakan suhu yang ideal untuk memperoleh kristal *anatase*.

Daftar Pustaka

- Abdullah, M. 2009. Penjernihan Air dari Pencemar Organik dengan Proses Fotokatalis pada Permukaan Titanium Dioksida (TiO_2). *Jurnal Nanosains dan Nanoteknologi*, ISSN 1979-0880: 53-55
- Anpo, M. 2000. Utilization of TiO_2 Photocatalysts in Green Chemistry. *Pure Appl. Chem.*, 72:1265-1270
- Aritonang, B.A., Krisnandi, K.Y., dan Gunlazuardi, J. 2009. Sintesis Fotokatalis N-doped TiO_2 dan Uji Aktivasi Katalitik terhadap Degradasi Metilen Blue di Daerah Sinar Tampak. Artikel Kimia. Depok: Departemen Kimia FMIPA UI
- Asahi, R., dan Morikawa, T. 2007. Nitrogen Complex Species and Its Chemical Nature in TiO_2 for Visible-Light Sensitized Photocatalysis. *Chemical Physics*, 339: 57-63
- Astuti, Z.H. 2007. Kebergantungan Ukuran Nanopartikel Terhadap Warna yang Dipancarkan pada Proses Deeksitasi. Tugas Divais Fotonim. Bandung: Institut Teknologi Bandung
- Batzill, M., Morales, H.E., dan Diebold U. 2006. Influence of Nitrogen Doping on the Defect Formation and Surface Properties of TiO_2 Rutile and Anatase. *Physical Review Letters*, 96: 31-34
- Begum, N.S., Ahmed, H.M.F., dan Gunashekar, K.R. 2008. Effects of Ni Doping on Photocatalytic Activity of TiO_2 Thin Films Prepared by Liquid Phase Deposition Technique. *Bull. Mater. Sci.*, 31(5): 747-751
- Burda, C., Yongbing, L., Chen, X., Samia, C.S.A., Stout, J., dan Gole, J.L. 2003. Enhanced Nitrogen Doping in TiO_2 Nanoparticles, *Nano Letters*, 3(8): 1049-1051
- Carp, O., Huisman, C.L., dan Reller, A. 2004. Photoinduced Reactivity of Titanium Dioxide. *Prog in Solid State Chem.*, 32
- Chen, X., dan Mao, S.S. 2007. Titanium dioxide nanomaterials: Synthesis, Properties, Modifications, and Applications. *Chem Rev*, 107
- Di Valentin, C., Gianfranco, P., dan Annabella, S. 2004. Origin of The Different Photoactivity of N-doped Anatase and Rutile TiO_2 . *Phys. Rev. B.*, 70: 085116-085119