

## SELF-CLEANING GLASS BASED ON ACID-TREATED TiO<sub>2</sub> FILMS WITH PALMITIC ACID AS MODEL POLLUTANT

### *Self-cleaning Kaca Berbasis Lapis Tipis TiO<sub>2</sub> dengan Perlakuan Asam dan Asam Palmitat sebagai Model Polutan*

Nurul Hidayat Aprilita\*, Indriana Kartini and Sofy Herawati Ratnaningtyas

Laboratory of Analytical Chemistry, Department of Chemistry,  
Universitas Gadjah Mada, Sekip Utara Bls 21, Yogyakarta, Indonesia 55281

Received 5 March 2008; Accepted 10 April 2008

#### ABSTRACT

Preparation and characterization of self-cleaning glass based on acid-treated TiO<sub>2</sub> films as well as evaluation on their self-cleaning properties have been carried out. Palmitic acid photodegradation was used as model pollutant. Acid-treated TiO<sub>2</sub> powders were deposited on glass surface by using spraying technique. The XRD results showed that acid-treated TiO<sub>2</sub> film exhibited decreased anatase crystalline size. The corresponding SEM images showed porous surface morphology. Layer densification was observed as the film thickness increased. TiO<sub>2</sub> photocatalytic activity increased as the length of UV radiation increased. Best results were obtained at experimental condition of 35 hours UV radiation time. It is also observed that the thickness of TiO<sub>2</sub> layers influenced the efficiency of palmitic acid photodegradation. The film with 1.661  $\mu\text{m}$  thick TiO<sub>2</sub> layers and 6.933 mg weight (0.7164 mg/cm<sup>2</sup>) could degrade 97.54 % mg palmitic acid/cm<sup>2</sup> thin film.

**Keywords:** TiO<sub>2</sub> films, acid treatment, self-cleaning glass

#### PENDAHULUAN

Titanium dioksida (TiO<sub>2</sub>) merupakan material fotokatalis yang sering diaplikasikan pada teknologi lingkungan, karena mempunyai fotoaktivitas tinggi dan bersifat stabil pada paparan sinar UV. Selain itu, dari sudut pandang lingkungan dan ekonomi, TiO<sub>2</sub> merupakan material semikonduktor yang non-toksik dan relatif murah.

Morfologi lapis tipis titania memegang peranan penting dalam penangkapan sinar matahari [1]. Keberadaan fasa kristalin TiO<sub>2</sub> yang berbeda akan mempengaruhi efektivitas penyerapan energi foton oleh lapis tipis TiO<sub>2</sub>. Fasa kristalin TiO<sub>2</sub> yang bersifat fotoaktif meliputi fasa *anatase* dan *rutile* dengan energi celah (Eg) secara berurutan 3,2 dan 3,0 eV. Selain itu, morfologi permukaan lapis tipis TiO<sub>2</sub> juga mempengaruhi kapasitas adsorpsi [2]. Morfologi yang berbeda memberikan kapasitas dan lama adsorpsi yang berbeda. Jumlah polutan organik yang teradsorpsi pada lapis tipis TiO<sub>2</sub> akan mempengaruhi efektivitas interaksi antara spesies h<sub>ν</sub><sup>+</sup> atau radikal •OH dengan polutan organik.

Ito *et al.* [3] melakukan modifikasi permukaan TiO<sub>2</sub> P-25 Degussa dengan perlakuan asam (HNO<sub>3</sub>) untuk memperoleh situs perlekatan yang lebih baik pada substrat kaca. Serbuk TiO<sub>2</sub> bersifat mudah tergumpalkan jika terkena udara. Akibatnya pasta atau suspensi yang dihasilkan mempunyai kepadatan-viskositas yang rendah. Penempelan ion NO<sub>3</sub><sup>-</sup> pada permukaan titania akan membuat permukaan titania bermuatan negatif sehingga larutan koloidnya akan terstabilkan [4]. Sistem

dispersi TiO<sub>2</sub> yang stabil diperlukan sebagai prekursor proses semprot untuk menghasilkan lapis tipis yang permukaannya rata dan homogen.

Perlakuan asam pada serbuk TiO<sub>2</sub> diperkirakan juga akan memberikan komposisi fasa kristalin yang berbeda. Berdasarkan penelitian yang dilakukan oleh Yanagisawa dan Ovenstone [5] kontaminasi basa akan menurunkan energi aktivasi pembentukan *anatase* sehingga akan dihasilkan lebih banyak produk kristal *anatase* dengan ukuran kristal yang lebih besar, sedangkan kontaminasi asam akan menurunkan energi aktivasi pembentukan *brucite* dan *rutile* sehingga pertumbuhan kristal akan lebih ke arah *rutile* dengan ukuran kristal yang lebih besar.

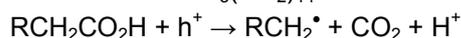
Lapis tipis TiO<sub>2</sub> banyak digunakan dalam teknologi pengolahan limbah menggunakan sistem fotokatalitik. Tjahjanto dan Gunluardi [6] telah melakukan degradasi fotokatalitik fenol pada lapis tipis TiO<sub>2</sub> di mana pada rentang ketebalan tertentu, laju degradasi bertambah seiring dengan bertambahnya ketebalan lapis tipis TiO<sub>2</sub>, kemudian laju degradasi akan relatif tetap, tidak bergantung pada ketebalan, pada rentang ketebalan sesudahnya. Hasil ini sejalan dengan penelitian Chen *et al.* [7], yang menyatakan adanya ketebalan optimum lapis tipis TiO<sub>2</sub> dalam fotodegradasi. Kajian serupa dengan menggunakan metode komputasi memperlihatkan hasil yang sama [8].

Kaca yang dilapisi dengan lapis tipis TiO<sub>2</sub> akan mempunyai sifat *self-cleaning* (membersihkan sendiri) karena mampu mendegradasi secara sempurna noda

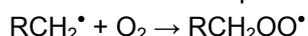
\* Corresponding author. Tel. : +62-81578704296;  
Fax. : +62-274-545188; Email: dayat@gadjahmada.edu

senyawa organik menjadi CO<sub>2</sub> dan H<sub>2</sub>O. Romeas *et al.* [9] telah melakukan penelitian sifat *self-cleaning* kaca berlapis TiO<sub>2</sub> menggunakan asam palmitat sebagai model polutan (noda). Asam palmitat merupakan satu diantara asam organik yang banyak terkandung pada keringat manusia. Mekanisme reaksi fotodegradasi asam palmitat yang terkatalis TiO<sub>2</sub> tersebut dapat dituliskan sebagai berikut :

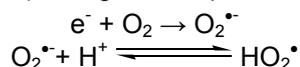
- i. Reaksi senyawa asam karboksilat dengan lubang pada pita valensi ( $h_{\nu}^+$ ) dikenal sebagai reaksi dekarboksilasi. R = CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>14</sub> untuk asam palmitat.



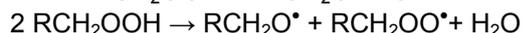
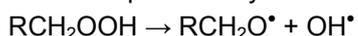
- ii. Reaksi lambat antara oksigen dengan radikal alkil akan menghasilkan radikal alkilperoksida



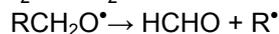
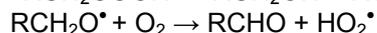
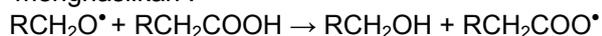
- iii. Spesies RCH<sub>2</sub>OO<sup>•</sup> dapat melepaskan atom H dari molekul asam palmitat (atau mungkin dari molekul lain pada tahapan proses pembersihan yang dilalui) untuk menghasilkan hidroperoksida RCH<sub>2</sub>OOH. Selain itu juga dapat bergabung dengan spesies radikal alkilperoksida yang sama maupun yang berbeda, dan juga dapat bereaksi dengan radikal hidroperoksida yang dibentuk dari elektron pita konduksi ( $e_{cb}^-$ ), oksigen, dan proton.



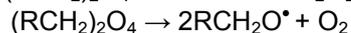
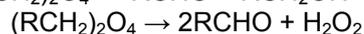
- iv. Pada tahap berikutnya akan terbentuk tetraoksida (RCH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, RCH<sub>2</sub>-O<sub>4</sub>-CH<sub>2</sub>R' (R' = RCH<sub>2</sub>COOH) atau RCH<sub>2</sub>O<sub>4</sub>H. Hidroperoksida merupakan fotokimia yang stabil pada rentang spektra yang digunakan, jadi dapat terdekomposisi hanya secara termal.



- v. Melalui beberapa reaksi radikal alkoksi akan menghasilkan :



- vi. Pada reaksi berikutnya akan dihasilkan senyawa peroksida yang tidak akan terdeteksi pada kondisi analisis ini. Produk-produk dengan tipe yang sama dapat terbentuk dari tetraoksida (RCH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, secara langsung atau melalui radikal RCH<sub>2</sub>O<sup>•</sup>

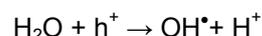


- vii. Untuk reaksi tetraoksida RCH<sub>2</sub>O<sub>4</sub>H juga mengalami reaksi yang sama

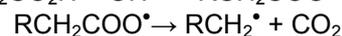
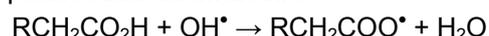


Berdasarkan hipotesis yang sama dapat dimungkinkan interaksi antara spesies  $h_{\nu}^+$  dengan

molekul H<sub>2</sub>O yang terdapat pada permukaan fotokatalis. Interaksi antara keduanya dapat ditunjukkan pada reaksi berikut :



Radikal hidroksi yang terbentuk OH<sup>•</sup> selanjutnya dapat bereaksi dengan asam palmitat, seperti yang terlihat pada reaksi dibawah ini :



Setelah diperoleh radikal alkil maka tahap selanjutnya reaksi fotodegradasi akan berjalan seperti tahapan yang telah dijelaskan pada reaksi sebelumnya.

Romeas *et al.* [9] menyatakan bahwa pada rentang waktu penyinaran sinar UV tertentu (0-22 jam), efektivitas fotodegradasi asam palmitat meningkat seiring dengan bertambahnya waktu penyinaran sinar UV dan kemudian efektivitas fotodegradasi asam palmitat akan relatif tetap (tidak bergantung pada lama waktu penyinaran sinar UV) pada rentang waktu penyinaran sinar UV sesudahnya.

Aprilita *et al.* [10] telah melakukan penelitian preparasi *self-cleaning* kaca lapis tipis TiO<sub>2</sub> menggunakan serbuk TiO<sub>2</sub> tanpa perlakuan asam untuk fotodegradasi asam palmitat. Lapis tipis TiO<sub>2</sub> dengan ketebalan 5,137 μm mampu mendegradasi asam palmitat 94,63 % selama 35 jam radiasi dengan sinar UV. Lapis tipis TiO<sub>2</sub> yang diperoleh mempunyai kestabilan mekanis yang relatif rendah. Oleh karena itu, pada penelitian ini dilaporkan preparasi kaca *self-cleaning* menggunakan serbuk TiO<sub>2</sub> yang telah dikenai perlakuan asam dan dikaji aktivitasnya menggunakan asam palmitat sebagai model polutan.

## METODE PENELITIAN

### Bahan

Bahan-bahan yang diperlukan dalam penelitian ini antara lain: TiO<sub>2</sub> P-25 (Degussa), asam nitrat pekat (Merck), aseton (Merck), propanol (Merck), kloroform (Merck), asam palmitat (Merck), akuades, dan kaca preparat mikroskop ukuran 25,4 X 76,2 mm dengan ketebalan 1 - 1,2 mm (Sail Brand).

### Alat

Peralatan yang digunakan dalam penelitian ini antara lain : termometer, penangas air, penangas minyak, *stirrer hotplate*, pemotong kaca, Isotemp Oven Model 655F, petridis, *muffle furnace*, *supersonic cleaner* Branson 220, desikator, satu set *spraying gun* (airbrush model B-300) dengan gas N<sub>2</sub> sebagai pemicunya, neraca GR-200, reaktor tertutup yang dilengkapi dengan lampu UV model Blacklight Blue Philips E27 MLW 160 W (tegangan 220-240 Volt), *X-Ray Diffraction* Shimadzu model XRD-6000, *Scanning*

Electron Microscope (SEM) JSM-35 C, Kromatografi Gas Hewlett Packard 5890 SERIES II dan FTIR SHIMADZU-8201.

### Prosedur Penelitian

#### Modifikasi permukaan serbuk $TiO_2$ dengan perlakuan asam ( $HNO_3$ )

$TiO_2$  P-25 sebanyak 5 g dilarutkan dalam 100 mL akuades dan 0,85 mL  $HNO_3$  65 % dalam gelas beker 250 mL. Larutan diaduk selama 4 jam pada temperatur 80 °C dilanjutkan dengan pengadukan semalam pada suhu kamar.

Air diuapkan dengan cara dipanaskan dalam penangas minyak sampai terbentuk serbuk dan dikeringkan dalam oven pada temperatur 100 °C. Rendemen proses perlakuan asam terhadap serbuk  $TiO_2$  mencapai 91 %.

#### Deposisi $TiO_2/NO_3^-$ pada permukaan substrat kaca

Kaca preparat mikroskop ukuran 25,4 x 76,2 mm dengan ketebalan 1 - 1,2 mm dipotong menjadi dua bagian sehingga diperoleh substrat kaca dengan ukuran 25,4 x 38,1 mm. Kaca tersebut kemudian dicuci untuk menghilangkan kotoran yang menempel pada kaca dengan cara direndam berturut-turut dalam gelas beker yang berisi air detergen, akuades, aseton dan propanol, masing-masing selama 15 menit di dalam *supersonic cleaner*. Setelah itu, dikeringkan dalam oven pada temperatur 50°C selama 15 menit dan disimpan dalam desikator untuk digunakan pada proses selanjutnya.

Suspensi  $TiO_2/NO_3^-$  dibuat dengan komposisi 1 g serbuk  $TiO_2/NO_3^-$  dan 25 mL  $HNO_3$  pH 4 yang ditambahkan sedikit demi sedikit sambil digerus dan diaduk searah dalam lumpang porselen. Selanjutnya suspensi dipindahkan ke dalam gelas beker dan diaduk dengan pengaduk magnet sampai homogen untuk digunakan sebagai prekursor suspensi deposisi  $TiO_2$  menggunakan teknik semprot (*spray deposition*).

Penyemprotan suspensi pada substrat kaca dilakukan mengacu pada prosedur penelitian sebelumnya [10]. Kemudian dilakukan *sintering* dalam *muffle furnace* pada temperatur 450 °C selama 1 jam. Pelapisan ulang dilakukan setelah substrat dingin. Ketebalan lapis tipis  $TiO_2$  (berat fotokatalis  $TiO_2$ ) divariasikan dengan melakukan pelapisan bertahap 1X, 5X dan 8X dan dikaji aktivitasnya terhadap proses fotodegradasi asam palmitat.

#### Karakterisasi $TiO_2$ dengan Metode Spektrofotometri inframerah

Serbuk  $TiO_2$  P-25 Degusa,  $TiO_2$  setelah proses perlakuan asam ( $TiO_2/NO_3^-$ ) dan lapis tipis  $TiO_2$  (setelah proses *sintering*) dianalisis secara kualitatif dengan metoda spektrofotometri inframerah (FTIR) untuk identifikasi dan membandingkan gugus fungsional utama dalam struktur  $TiO_2$  dengan menggunakan

spektrofotometer inframerah Shimadzu-8201 pada bilangan gelombang 400-5000  $cm^{-1}$ .

#### Karakterisasi $TiO_2$ dengan Metode Difraksi Sinar-X

Serbuk  $TiO_2$  P-25 Degusa dan  $TiO_2$  setelah proses perlakuan asam ( $TiO_2/NO_3^-$ ) dianalisis secara kualitatif dan kuantitatif dengan metoda difraksi sinar-X (XRD) menggunakan difraktometer sinar-X Shimadzu model XRD-6000 dengan radiasi Cu  $K\alpha$  (1,5406 Å) pada tegangan 40 kV, arus 30 mA,  $2\theta = 20-90^\circ$  serta nikel sebagai filter untuk menentukan jenis struktur kristal dari  $TiO_2$  P-25 Degusa dan kristalinitas  $TiO_2$  setelah proses perlakuan asam ( $TiO_2/NO_3^-$ ). Difraktometer yang dihasilkan dibandingkan dengan data JCPDS  $TiO_2$ .

#### Karakterisasi dengan menggunakan Scanning Electron Microscope (SEM)

Morfologi permukaan dan tampang lintang lapis tipis  $TiO_2$  dianalisis dengan *Scanning Electron Microscopy* (SEM) menggunakan SEM JSM-35C. Sampel diberi lapisan tipis gold-paladium (Au : 80% dan Pd : 20%) dengan menggunakan mesin Ion Sputter JFC-1100 (1,2 KV; 6-7,5 mA; kevakuman 0,2 Torr) selama 4 menit. Ketebalan lapis tipis  $TiO_2$  dapat diestimasi dengan bantuan perangkat lunak *Scion Image*.

#### Uji fotodegradasi terhadap polutan asam palmitat (Uji self-cleaning) dengan variasi ketebalan lapis tipis $TiO_2$ dan variasi waktu penyinaran sinar-UV

Kajian sifat *self-cleaning* lapis tipis  $TiO_2$  dilakukan dengan mengkaji pengaruh berat katalis  $TiO_2$  (ketebalan lapisan tipis  $TiO_2$ ) dan lama penyinaran sinar UV terhadap efisiensi fotodegradasi asam palmitat. Sebanyak 1,6 g serbuk asam palmitat dilarutkan ke dalam 100 mL kloroform dan dideposisikan ke permukaan lapis tipis  $TiO_2$  yang ketebalannya sudah divariasikan (1X, 5X dan 8X proses pelapisan). Larutan asam palmitat dideposisikan sebanyak 6x7 mL untuk setiap 12 buah lapis tipis  $TiO_2$ .

Proses fotodegradasi dilakukan di dalam reaktor tertutup yang dilengkapi dengan lampu UV Blacklight Blue Philips E27 MLW 160 W (tegangan 220-240 Volt). Lapis tipis  $TiO_2$  yang telah dilapisi dengan polutan asam palmitat disinari dengan lampu UV selama 20 jam. Selanjutnya sisa polutan asam palmitat yang tidak terdegradasi didesorpsi dengan cara direndam di dalam 15 mL kloroform yang ditutup rapat selama 24 jam. Konsentrasi awal asam palmitat yang dideposisikan ke permukaan lapis tipis  $TiO_2$  diperoleh dari lapis tipis  $TiO_2$  yang telah dilapisi dengan polutan asam palmitat tanpa disinari dengan lampu UV dan didesorpsi dengan cara direndam di dalam 15 mL kloroform yang ditutup rapat selama 24 jam.

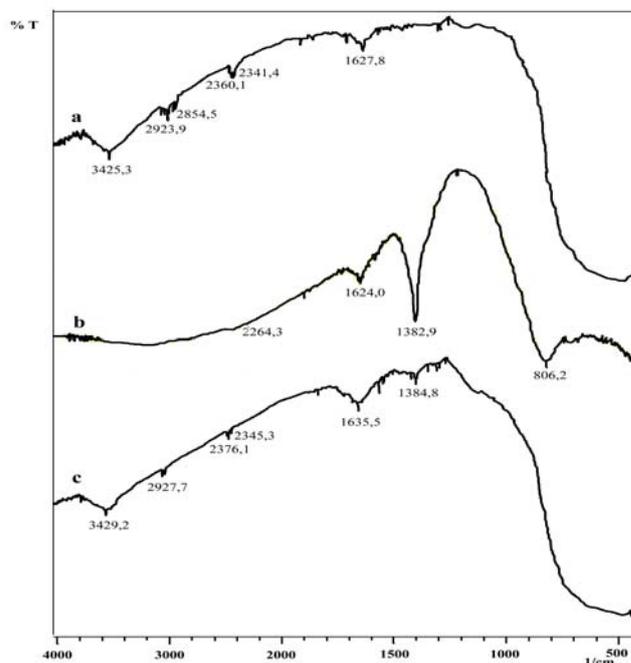
Sebanyak 10 mL larutan hasil desorpsi ditambah dengan 2 mL larutan standar yang dibuat dengan cara

melarutkan 1,2 g serbuk asam palmitat dalam 25 mL kloroform. Sampel blangko dibuat dengan menambahkan 2mL larutan standar ke dalam 10 mL kloroform. Konsentrasi asam palmitat yang didesorpsi merupakan selisih antara konsentrasi asam palmitat dalam sampel dan konsentrasi asam palmitat dalam sampel blangko. Konsentrasi asam palmitat dalam sampel dianalisis menggunakan Kromatografi Gas Hewlett Packard 5890 SERIES II. Kajian pengaruh waktu penyinaran terhadap efisiensi fotodegradasi asam palmitat dilakukan dengan melakukan variasi waktu penyinaran sinar-UV 5, 10, 15, 20, 25, 35 dan 50 jam dengan prosedur yang sama.

## HASIL DAN PEMBAHASAN

### Preparasi dan Karakterisasi Lapis Tipis TiO<sub>2</sub>

Spektra FTIR serbuk dan lapis tipis TiO<sub>2</sub> disajikan pada Gambar 1 dan data spektra disajikan pada Tabel 1. Munculnya puncak pada daerah 1382,9 cm<sup>-1</sup> spektra FTIR TiO<sub>2</sub>/NO<sub>3</sub><sup>-</sup> menunjukkan adanya ion NO<sub>3</sub><sup>-</sup> groups pada permukaan TiO<sub>2</sub> [4] sehingga dapat dinyatakan bahwa modifikasi permukaan TiO<sub>2</sub> (perlakuan asam terhadap TiO<sub>2</sub> P-25 Degusa) pada penelitian ini berhasil dilakukan. Pada spektra FTIR lapis tipis TiO<sub>2</sub> (setelah proses *sintering*) muncul puncak pada daerah 1384,8 cm<sup>-1</sup>, akan tetapi intensitasnya sudah sangat berkurang dibandingkan serbuk TiO<sub>2</sub>/NO<sub>3</sub><sup>-</sup>. Hal ini sangat dimungkinkan karena HNO<sub>3</sub> merupakan molekul yang volatil sehingga setelah proses sintering ion NO<sub>3</sub><sup>-</sup> lepas dari permukaan TiO<sub>2</sub>. Masih munculnya puncak serapan karakteristik ion NO<sub>3</sub><sup>-</sup> tersebut menunjukkan bahwa tidak semua ion NO<sub>3</sub><sup>-</sup> yang menempel pada permukaan TiO<sub>2</sub> terlepas yang diperkirakan karena proses pemanasan pada saat proses *sintering* tidak cukup kuat untuk melepaskan semua ion NO<sub>3</sub><sup>-</sup> tersebut. Serbuk TiO<sub>2</sub> sangat mudah tergumpalkan jika terkena udara. Akibatnya pasta atau suspensi yang dihasilkan mempunyai kedapat-ulangan viskositas yang rendah. Puncak yang lebar pada daerah 900-400 cm<sup>-1</sup> yang muncul pada spektra FTIR diidentifikasi sebagai kerangka kerja TiO<sub>2</sub> (Ti-O-Ti). Puncak yang muncul pada rentang daerah 3400 cm<sup>-1</sup> merupakan karakteristik gugus hidroksi dari H<sub>2</sub>O yang terikat lemah secara kemisorpsi [11]. Pada spektra FTIR TiO<sub>2</sub>/NO<sub>3</sub><sup>-</sup> puncak tersebut tidak muncul dan pada spektra FTIR lapis tipis TiO<sub>2</sub> puncak tersebut muncul kembali. Hal ini dimungkinkan karena proses pemanasan (pada saat pengadukan dan pengeringan) pada proses perlakuan asam menyebabkan gugus hidroksi yang terikat lemah secara kemisorpsi tersebut lepas dan menempelnya ion NO<sub>3</sub><sup>-</sup> groups pada permukaan TiO<sub>2</sub>, kemudian diadsorpsi kembali dari udara pada lapis tipis TiO<sub>2</sub> karena kontak dengan udara. TiO<sub>2</sub> bereaksi dengan kelembapan udara (H<sub>2</sub>O) menghasilkan sifat super-hidrofilisitas permukaan melalui gugus-gugus hidroksinya.

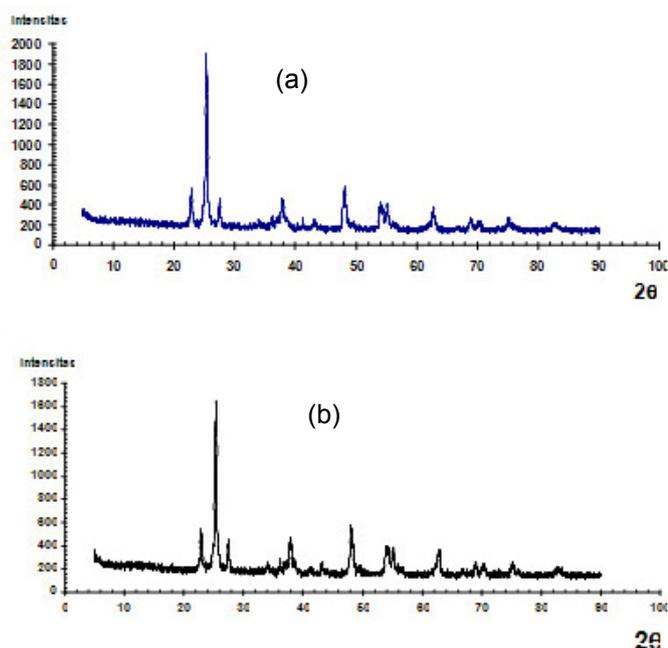


**Gambar 1.** Spektra FTIR (a) TiO<sub>2</sub> P-25 (b) TiO<sub>2</sub>/NO<sub>3</sub><sup>-</sup> (c) lapis tipis TiO<sub>2</sub>

**Tabel 1.** Serapan spektra FTIR TiO<sub>2</sub>

Bilangan gelombang (cm <sup>-1</sup> )			
TiO <sub>2</sub> P-25 Degusa	TiO <sub>2</sub> /NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Lapis tipis TiO <sub>2</sub>	Serapan karakteristik
3425,3	-	3429,2	OH regang dari H <sub>2</sub> O
1627,8	1624,0	1635,5	OH tekuk dari H <sub>2</sub> O
-	1382,9	1384,8	Ion NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>
900-400	900-400	900-400	Karakteristik TiO <sub>2</sub> (V <sub>Ti-O-Ti</sub> )

Hasil analisis dengan metode difraksi sinar-X disajikan pada **Gambar 2**. Difraktogram TiO<sub>2</sub> P-25 Degusa pada gambar tersebut menunjukkan adanya 2 puncak yaitu pada 2θ = 25,3315° dan 27,4623°. Berdasarkan persamaan Bragg dengan panjang gelombang sinar-X yang digunakan sebesar 1,5406 Å, dan dibandingkan dengan data JCPDS *anatase* 21-1272 dan *rutile* 21-1276, puncak kristal *anatase* teridentifikasi pada d<sub>101</sub> = 3,51313 Å (TiO<sub>2</sub> P-25 Degusa) dan d<sub>101</sub> = 3,51031 Å (TiO<sub>2</sub>/NO<sub>3</sub><sup>-</sup>) sedangkan kristal *rutile* teridentifikasi pada d<sub>110</sub> = 3,2452 Å (TiO<sub>2</sub> P-25 Degusa) dan d<sub>110</sub> = 3,24274 Å (TiO<sub>2</sub>/NO<sub>3</sub><sup>-</sup>). JCPDS database puncak utama difraksi sinar-X kristal *anatase* dan *rutile* secara berurutan adalah d<sub>101</sub> = 3,52 Å dan d<sub>110</sub> = 3,247 Å. Dari data difraktogram tersebut dapat dinyatakan bahwa serbuk TiO<sub>2</sub> P-25 Degusa dan TiO<sub>2</sub>/NO<sub>3</sub><sup>-</sup> yang dihasilkan pada penelitian ini tersusun atas fase kristal *anatase* dan *rutile*. Selain itu, dari data difraktogram tersebut terlihat adanya pergeseran puncak ke arah 2θ yang lebih besar (harga d lebih kecil) baik pada *anatase* maupun *rutile* pada TiO<sub>2</sub>/NO<sub>3</sub><sup>-</sup> dibandingkan dengan TiO<sub>2</sub> P-25 Degusa. Pergeseran



**Gambar 2.** Difraktogram XRD (a) serbuk TiO<sub>2</sub> P-25 Degussa (b) serbuk TiO<sub>2</sub>/NO<sub>3</sub><sup>-</sup>

ini dimungkinkan terjadi karena adanya adsorpsi ion-ion NO<sub>3</sub><sup>-</sup> pada permukaan TiO<sub>2</sub> dan proses pemanasan pada saat proses perlakuan asam terhadap serbuk TiO<sub>2</sub> P-25 Degussa yang mengakibatkan pemampatan kristal sehingga jarak antar bidang (d) kristal semakin kecil.

Berdasarkan perhitungan menurut persamaan Scherrer, fase kristal serbuk TiO<sub>2</sub> P-25 Degussa mempunyai ukuran kristal ~20,39 nm ( $d_{101}$  anatase) dan ~25,65 nm ( $d_{110}$  rutile), sedangkan fase kristal serbuk TiO<sub>2</sub>/NO<sub>3</sub><sup>-</sup> mempunyai ukuran ~19,78 nm ( $d_{101}$  anatase) dan ~26,35 nm ( $d_{110}$  rutile). Terlihat bahwa ukuran kristal rutile lebih besar daripada anatase. Hal ini disebabkan karena perbedaan pola penataan struktur antara anatase dan rutile. Anatase memiliki struktur kristal tetragonal dengan Ti-O oktahedral sharing pada 4 sudutnya, sedangkan rutile memiliki struktur kristal tetragonal dengan Ti-O oktahedral sharing 4 pada sisinya. Jarak Ti-O pada anatase adalah 1,934 dan 1,980 Å lebih pendek daripada rutil yaitu 1,949 dan 1,980 Å [5]. Pada anatase setiap struktur oktahedralnya dikelilingi oleh 8 oktahedral tetangga, sedangkan pada rutile dikelilingi 10 oktahedral tetangga.

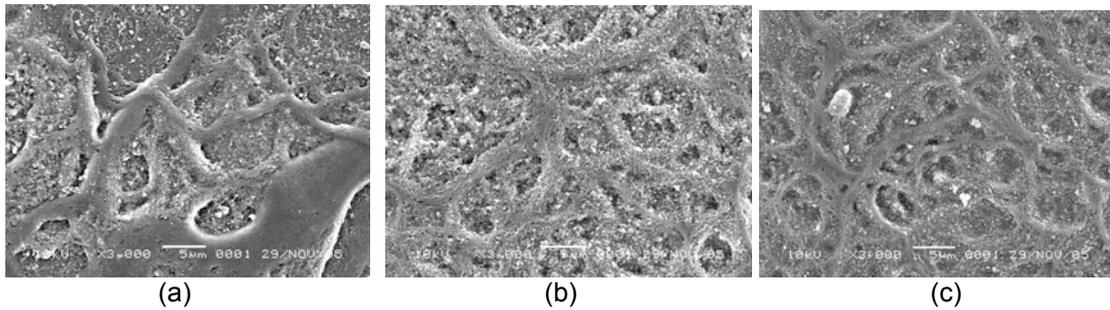
Selain itu terlihat juga bahwa setelah proses perlakuan asam (TiO<sub>2</sub>/NO<sub>3</sub><sup>-</sup>) ukuran fase kristal  $d_{101}$  anatase mengalami sedikit penurunan, sedangkan ukuran fase kristal  $d_{110}$  rutile mengalami sedikit kenaikan. Hal ini dimungkinkan karena perlakuan asam yang menyebabkan penurunan energi aktivasi pada pembentukan rutile. Dengan turunnya energi aktivasi pembentukan rutile maka pertumbuhan kristal akan lebih ke arah rutile dengan ukuran kristal yang lebih besar, sedangkan ukuran kristal anatase akan mengalami penurunan [5]. Dengan turunnya ukuran kristal anatase

maka suspensi yang dihasilkan akan lebih lembut sehingga dapat meningkatkan daya adhesi serbuk pada substrat. Hal ini sejalan dengan penelitian Ito *et al.* [3] yang menggunakan lapis tipis TiO<sub>2</sub> sebagai substrat zat warna.

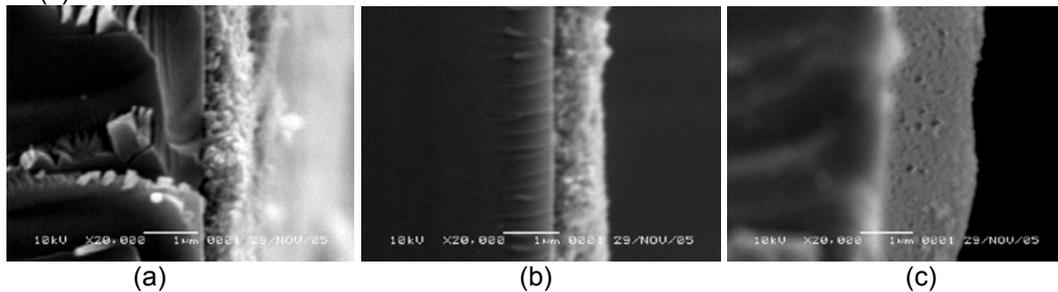
Komposisi fase kristal anatase dan rutile dalam serbuk TiO<sub>2</sub> P-25 Degussa dan TiO<sub>2</sub>/NO<sub>3</sub><sup>-</sup> dapat ditentukan melalui perhitungan fraksi berat anatase. Dari hasil perhitungan diperoleh fraksi berat anatase sebesar 84,5 % untuk serbuk TiO<sub>2</sub> P-25 Degussa dan 84,2% untuk serbuk TiO<sub>2</sub>/NO<sub>3</sub><sup>-</sup>. Hasil tersebut sesuai dengan komposisi TiO<sub>2</sub> P-25 Degussa yang tersusun oleh 80% anatase dan 20% rutile [3]. Terjadi sedikit penurunan fraksi berat anatase setelah proses perlakuan asam terhadap serbuk TiO<sub>2</sub> P-25 Degussa dimungkinkan akibat proses pemanasan yang relatif tidak terkontrol pada saat proses pengeringan serbuk TiO<sub>2</sub> setelah perlakuan asam yang dilakukan dengan menggunakan penangas minyak. Suhu penangas yang relatif tinggi memungkinkan terjadinya transformasi fase kristal anatase menjadi fase kristal rutile. Struktur rutile lebih stabil pada temperatur tinggi, sedangkan anatase lebih stabil pada temperatur rendah. Fenomena tersebut juga sejalan dengan penelitian yang dilakukan oleh Yanagisawa dan Ovenstone [5] yaitu dengan adanya asam akan menurunkan energi aktivasi pembentukan rutile sehingga pertumbuhan kristal akan lebih ke arah rutile.

Morfologi permukaan serta tebal tampang lintang lapis tipis TiO<sub>2</sub> disajikan pada Gambar 3. Morfologi permukaan lapis tipis TiO<sub>2</sub> yang dideposisikan dengan metode *spray deposition* menunjukkan hasil pelapisan yang relatif homogen dan rata. Partikel-partikel dengan dispersi yang lebih baik ditunjukkan pada TiO<sub>2</sub> dengan pengasaman. Pada perbesaran 3.000X terlihat morfologi permukaan lapis tipis yang berongga-rongga. Morfologi permukaan lapis tipis yang berongga-rongga akan meningkatkan luas permukaan lapis tipis TiO<sub>2</sub> yang dapat meningkatkan adsorpsi asam palmitat yang akan didegradasi sehingga dapat meningkatkan efektifitas interaksi asam palmitat dengan fotokatalis TiO<sub>2</sub>. Dari gambar tampak bahwa semakin banyak proses pelapisan yang dilakukan rongga-rongganya semakin kecil sehingga akan menurunkan adsorpsi asam palmitat yang akan didegradasi.

Tampang lintang lapis tipis TiO<sub>2</sub> pada perbesaran 20.000X menunjukkan bahwa semakin banyak proses pelapisan yang dilakukan struktur lapisan TiO<sub>2</sub>-nya semakin padat (Gambar 4). Selain itu, pelekatan lapis tipis TiO<sub>2</sub> pada substrat kaca sudah cukup baik. Hal ini terlihat dengan tidak adanya celah antara substrat kaca dengan lapis tipis TiO<sub>2</sub>. Fakta ini mendukung pernyataan bahwa perlakuan asam akan meningkatkan kualitas perlekatan lapis tipis TiO<sub>2</sub> pada substrat kaca.



**Gambar 3.** Morfologi permukaan lapis tipis  $\text{TiO}_2$  pada perbesaran 3.000X dengan proses pelapisan sebanyak (a). 1X (b). 5X dan (c). 8X



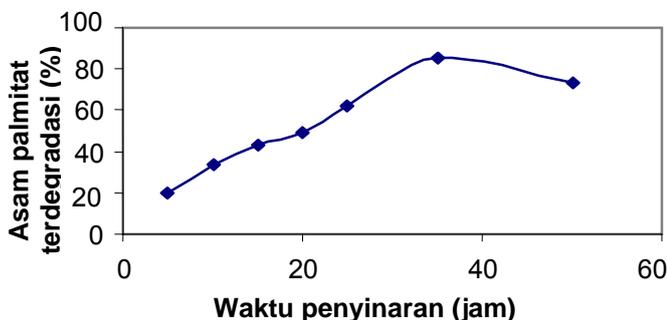
**Gambar 4.** Tampang lintang lapis tipis  $\text{TiO}_2/\text{NO}_3^-$  pada perbesaran 20.000X dengan proses pelapisan (a) 1X, (b) 5X dan (c) 8X

**Tabel 2.** Ketebalan rata-rata lapis tipis  $\text{TiO}_2$

Variasi ketebalan lapis tipis $\text{TiO}_2$	Ketebalan lapis tipis $\text{TiO}_2$ ( $\mu\text{m}$ )
1X tahap pelapisan	0,6835
5X tahap pelapisan	0,9555
8X tahap pelapisan	1,6610

**Tabel 3.** Berat rata-rata lapis tipis  $\text{TiO}_2$

Variasi ketebalan lapis tipis $\text{TiO}_2$	Berat lapis tipis $\text{TiO}_2$ rata-rata (mg)
1X tahap pelapisan	1,0733
5X tahap pelapisan	5,0071
8X tahap pelapisan	6,9333



**Gambar 5.** Pengaruh waktu penyinaran UV terhadap efektivitas fotodegradasi asam palmitat\*

Dari hasil pengukuran tebal tampang lintang  $\text{TiO}_2$  dengan bantuan program Scion Image diperoleh hasil yang disajikan dalam Tabel 2. Semakin banyak proses pelapisan yang dilakukan, ketebalan lapis tipis  $\text{TiO}_2$

semakin besar yang berarti semakin banyak jumlah fotokatalis  $\text{TiO}_2$  yang digunakan. Hal ini juga sejalan dengan pengukuran berat lapis tipis  $\text{TiO}_2$  (Tabel 3). Dengan jumlah fotokatalis  $\text{TiO}_2$  yang semakin banyak diharapkan dapat meningkatkan efektivitas fotodegradasi asam palmitat.

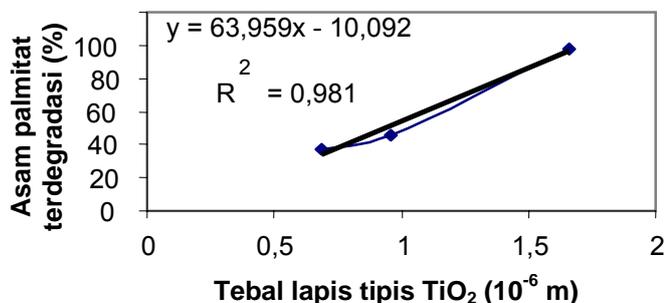
#### Uji Fotodegradasi terhadap Polutan Asam Palmitat pada Lapis Tipis $\text{TiO}_2$

##### Pengaruh waktu penyinaran sinar UV terhadap efektivitas fotodegradasi asam palmitat

Pengaruh waktu penyinaran sinar UV terhadap jumlah konsentrasi asam palmitat yang dapat terdegradasi disajikan di Gambar 5. Dari hasil uji fotodegradasi asam palmitat dengan variasi waktu penyinaran, peningkatan efektivitas fotodegradasi asam palmitat mencapai maksimum pada waktu penyinaran selama 35 jam dan turun setelah waktu penyinaran yang lebih lama. Dari 8445,03 ppm asam palmitat yang dideposisikan ke lapis tipis  $\text{TiO}_2$  setelah waktu penyinaran selama 35 jam asam palmitat yang terdegradasi sebanyak 7233,05 ppm (85,65%), sedangkan setelah waktu penyinaran selama 50 jam asam palmitat yang terdegradasi sebanyak 6202,45 ppm (73,44%). Hal ini terjadi karena lama waktu penyinaran dengan sinar UV dalam proses menggambarkan lama interaksi antara fotokatalis  $\text{TiO}_2$  dengan sinar UV ( $h\nu$ ) dan interaksi antara radikal  $\bullet\text{OH}$  dengan asam palmitat. Semakin lama waktu penyinaran maka semakin banyak energi foton yang diserap oleh fotokatalis, sehingga spesies  $h\nu^+$  atau radikal  $\bullet\text{OH}$  yang terbentuk pada permukaan foto-

**Tabel 4.** Perhitungan % asam palmitat yang terdegradasi

Asam palmitat (AP)	Konsentrasi (ppm)	Volume larutan pendesorpsi (L)	Berat AP (mg)	Luas kaca (cm <sup>2</sup> )	Berat AP/Luas kaca (mg/cm <sup>2</sup> )	Prosentase AP terdegradasi
Mula-mula	3339,15	1,5 x 10 <sup>-2</sup>	50,09	19,35	2,602	
Terdegradasi	3257,06	1,5 x 10 <sup>-2</sup>	48,86	19,35	2,538	97,54 %

**Gambar 6.** Pengaruh ketebalan lapis tipis TiO<sub>2</sub> terhadap efektivitas fotodegradasi asam palmitat

katalis semakin banyak dan interaksi antara fotokatalis dengan asam palmitat juga semakin lama sehingga akan meningkatkan efektivitas fotodegradasi asam palmitat. Setelah waktu penyinaran yang lebih lama tidak terjadi kenaikan efektivitas fotodegradasi asam palmitat lagi karena aktivitas fotokatalis sudah mencapai maksimal sehingga tidak mampu mendegradasi asam palmitat lebih banyak lagi.

#### **Pengaruh ketebalan lapis tipis TiO<sub>2</sub> terhadap efektivitas fotodegradasi asam palmitat**

Hasil kajian pengaruh ketebalan lapis tipis TiO<sub>2</sub> disajikan pada Gambar 6. Dari hasil uji fotodegradasi asam palmitat dengan variasi ketebalan lapis tipis TiO<sub>2</sub> terjadi peningkatan aktifitas fotodegradasi asam palmitat seiring dengan meningkatnya ketebalan lapis tipis TiO<sub>2</sub>. Efektivitas fotodegradasi tertinggi terjadi pada lapis tipis TiO<sub>2</sub> dengan ketebalan 1,6610 μm dengan berat 6,933 mg (0,7164 mg/cm<sup>2</sup>) yang mampu mendegradasi asam palmitat sebanyak 3257,06 ppm dari 3339,15 ppm asam palmitat yang dideposisikan ke lapis tipis TiO<sub>2</sub> (97,54%). Hal ini terjadi karena jumlah fotokatalis akan menentukan jumlah permukaan fotokatalis yang dapat menyediakan spesies h<sub>νb</sub><sup>+</sup> atau radikal •OH yang dapat mengoksidasi asam palmitat. Lapis tipis TiO<sub>2</sub> yang semakin tebal maka semakin banyak pula jumlah fotokatalis yang menghasilkan spesies h<sub>νb</sub><sup>+</sup> atau radikal •OH. Semakin banyak spesies h<sub>νb</sub><sup>+</sup> atau radikal •OH yang dihasilkan maka efektivitas fotodegradasi asam palmitat akan semakin besar. Kemampuan mendegradasi asam palmitat lapis tipis

TiO<sub>2</sub> pada ketebalan 8X proses pelapisan cukup signifikan yaitu sebesar 97,54% (Tabel 4).

#### **KESIMPULAN**

Kaca berlapis tipis TiO<sub>2</sub> yang dibuat dari serbuk TiO<sub>2</sub> yang dikenai perlakuan asam menunjukkan morfologi kristal dengan penurunan ukuran kristal anatase sehingga kualitas perlekatan lapis tipis TiO<sub>2</sub> pada substrat kaca meningkat. Aktivitas fotokatalis TiO<sub>2</sub> mencapai optimum pada waktu penyinaran 35 jam. Lapis tipis TiO<sub>2</sub> dengan ketebalan 1,661 μm dan berat 6,933 mg (0,7164 mg/cm<sup>2</sup>) mampu mendegradasi 97,54% mg asam palmitat / cm<sup>2</sup> kaca.

#### **DAFTAR PUSTAKA**

1. Gratzel, M., 2001, *J. Pure Appl. Chem.*, 73, 3, 459-467.
2. Kalyanasundaram, K. and Gratzel, M., 1998, *Coord. Chem. Rev.*, 77, 347-414.
3. Ito, S., Kitamura, T., Wada, Y., and Yanagida, S., 2001, *J. Sol Energy Mater. Sol. Cells*, 76, 3-13.
4. Kartini, I., 2004, *Synthesis and Characterisation of Mesoporous Titania for Photoelectrochemical Solar Cells*, PhD Thesis, The University of Queensland, Australia.
5. Yanagisawa, K. and Overstone, J., 1999, *J. Phys. Chem. B*, 103, 7781-7787.
6. Gunlazuardi, J., and Tjahjanto, R.T., 2001, *J. Penelitian UI*, 5, 2, 91-91.
7. Chen, D.W., and A. K. Ray, 1999, *Applied Catalysis B: Environmental*, 23, 143-157.
8. Chang, H. T., Wu, N. M., and Zhu, F. 2000, *Water Res.*, 34, 2, 407-416.
9. Romeas, V., Pichat, P., Guillard, C., Chopin, T., and Lehaut, C., 1999, *New J. Chem.*, 23, 365-373.
10. Aprilita, N.H., Kartini, I., and Yufita, D., 2007, *Preparation of Self-Cleaning Glass based on TiO<sub>2</sub> Films for Photodegradation of Palmitic Acid*, Proceeding of International Conference on Chemical Sciences (ICCS-2007), Jogjakarta, 24-26 May 2007.
11. Kumar, P., Badrinarayan and Sastry, M., 2000, *Thin Solid Films*, 358, 122-130.