

Pengaruh Penambahan Konsentrasi $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ Terhadap Karakteristik TiO_2 dan Aktifitas Fotokatalitiknya Dalam Mendegradasi *Methylene Blue*

Novera Elsi Mudia, Rahadian Zainul*, Deski Beri, Syamsi Aini

Jurusan Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam
Universitas Negeri Padang

*rahadianzmsiphd@fmipa.unp.ac.id

Abstract — Titanium dioxide (TiO_2) is a semiconductor material that is often applied as a photocatalyst. TiO_2 has a band gap of 3.20 eV which is less effective when used in visible light. Nitrogen dopants are dopants that have high effectiveness to improve the performance of TiO_2 in the visible light region. This study aims to determine the effect of adding nitrogen dopant concentration on the characteristics of TiO_2 and its photocatalytic activity in degrading methylene blue. The photocatalytic activity of $\text{TiO}_2\text{-N}$ was tested with 10 ppm methylene blue under sunlight for 1 hour. The addition of dopants to the TiO_2 matrix has an effect on the band gap and photocatalytic activity of TiO_2 .

Keywords — TiO_2 doped nitrogen, urea, band gap, photocatalysis

I. PENDAHULUAN

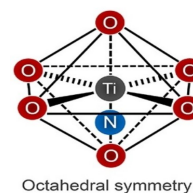
Indonesia memiliki intensitas sinar matahari yang melimpah. Hampir seluruh cahaya yang ada pada sinar matahari merupakan sinar tampak, hanya 3-4% merupakan sinar UV[1]. Pada saat ini studi pemanfaatan material fotokatalis banyak dilakukan untuk memperoleh fotokatalis yang efektif pada sinar tampak sehingga sinar matahari yang melimpah bisa dijadikan sumber energi foton dalam proses fotokatalisis[2]. Fotokatalisis merupakan metode untuk menguraikan polutan organik lalu membentuk produk baru yang tidak berbahaya dengan menggunakan oksida semikonduktor sebagai senyawa kimia pembantu penguraiannya[3].

Titanium dioksida (TiO_2) merupakan material fotokatalis yang banyak diaplikasikan untuk mendegradasi polutan organik[4]. TiO_2 memiliki keunggulan antara lain kestabilan kimia dan termal yang tinggi, bersifat inert dan tidak beracun[5]. TiO_2 memiliki nilai energi celah pita 3,20 eV yang mana membuat kinerja TiO_2 tidak efektif bila digunakan pada sinar tampak seperti cahaya matahari[6].

Salah satu upaya yang dapat dilakukan untuk meningkatkan kinerja TiO_2 pada sinar tampak adalah dengan melakukan pendopingan. Doping merupakan substitusi ion pengotor ke dalam matriks TiO_2 [7]. Dopan logam banyak digunakan dalam pendopingan namun memiliki tingkat energi

yang tidak kontinu dalam proses fotokatalisis[8]. Dewasa ini, pendekatan doping anion memberikan hasil yang menjanjikan dengan tingkat efisiensi yang lebih baik daripada kasus sebelumnya. Di mana, anion dopan (S, C, N) menggantikan oksigen yang ada dalam kisi oksida fotokatalis[9].

Diantara dopan non logam yang telah berhasil disintesis, dopan nitrogen memiliki efektifitas lebih baik daripada dopan non logam lainnya[10]. Nitrogen merupakan unsur dengan jari-jari ionik mirip atom oksigen dan memiliki energi ionisasi yang rendah[10] sehingga menjadikan nitrogen sebagai doping anion yang ideal untuk TiO_2 pada saat ini. Ikatan nitrogen yang berada di dalam matriks TiO_2 terbagi atas 2 macam yakni posisi *interstitial* dan *substitutional*. Dalam model substitusi (Ti-N-Ti) atom nitrogen terikat tiga atom Ti dan menggantikan oksigen kisi pada TiO_2 . Sedangkan pada model *interstitial* (Ti-OTi) atom nitrogen terikat satu oksigen kisi dan mengalami oksidasi positif [11].



Octahedral symmetry

Gambar 1. Model ikatan nitrogen *interstitial* pada matriks TiO_2
(Suwannaruang *et al.*, 2018)

TiO₂-N disintesis dengan berbagai cara salah satunya adalah dengan metode sonokimia. Metode sonokimia adalah metode sintesis yang memanfaatkan gelombang ultrasonic [12]. Dimana metode sintesis ini tergolong dalam metode sintesa hijau dan ramah lingkungan serta telah banyak dilakukan dalam mensintesa material nano seperti fotokatalis.

Dalam penelitian ini dilakukan analisa pengaruh penambahan (NH₂)₂CO yang merupakan sumber nitrogen yang digunakan terhadap karakteristik TiO₂ menggunakan UV-DR untuk mengetahui pengaruhnya terhadap nilai energi gap TiO₂ dan XRD untuk melihat pengaruhnya terhadap struktur dan ukuran kristal serta pengujian efektifitasnya sebagai fotokatalis dalam mendegradasi *methylene blue*.

II. METODOLOGI PENELITIAN

A. Alat

Peralatan yang digunakan pada penelitian ini adalah peralatan gelas kimia, labu ukur 1000 ml, neraca analitik, kaca arloji, *Ultrasonic Cleansing Bath*, *hot plate*, oven, furnace. Instrumentasi XRD dan UV-DR

B. Bahan

Jumlah TiO₂ (Merck), (NH₂)₂CO (urea), Aquabides, dan *Methylene Blue*.

C. Prosedur Penelitian

1) Preparasi TiO₂-N

Preparasi TiO₂-N dilakukan dengan menimbang sebanyak 2,5 gram TiO₂ dan (NH₂)₂CO dengan konsentrasi 1;3;5;7% (b/b) (TiO₂/N) lalu di suspensikan dengan Aquabides 5 ml. Suspensi kemudian disonikasi selama 30 menit lalu diupkan diatas hotplate selama 30 menit dan dioven selama 3 jam kemudian dikalsinasi selama 2 jam pada suhu 500°C. Kemudian karakterisasi dengan XRD dan UV-DR.

2) Degradasi *Methylene Blue*

Degradasi dilakukan dengan menggunakan larutan *methylene blue* 10 ppm sebanyak 100 ml pada gelas kimia kemudian ditambahkan fotokatalis TiO₂-N 1;3;5;7 (b/b) yang telah disintesis sebanyak 100 mg kemudian diletakkan dibawah sinar matahari langsung selama 1 jam lalu di sampling dan diukur absorbansi dengan UV-VIS

III. HASIL DAN PEMBAHASAN

A. Preparasi TiO₂

TiO₂-N yang telah dipreparasi dilakukan uji karakterisasi menggunakan UV-DR dan XRD Untuk mengetahui pengaruh penambahan (NH₂)₂CO terhadap nilai energi gap dan kristalinitas TiO₂.

1) Karakterisasi UV-DR

TABEL 1.

DATA ENERGI CELAH PITA TiO₂ UNDOPED DAN TiO₂-N

Material (b/b)	Energi gap (eV)
TiO ₂ undoped	3,20 [13]
TiO ₂ -N 1%	3,00
TiO ₂ -N 3%	2,96
TiO ₂ -N 5%	2,97
TiO ₂ -N 7%	2,99

Setelah dilakukan perhitungan dengan metode Tauc Plot diperoleh nilai energi celah pita terkecil pada TiO₂-N 3% (b/b) yakni 2,96 eV. Hal ini membuktikan bahwa adanya pergeseran serapan panjang gelombang pada TiO₂ yang mempengaruhi besar-kecilnya nilai energi *band gap* [14]. Seiring dengan penambahan variasi konsentrasi (NH₂)₂CO tidak selalu membuat *band gap* dari TiO₂ semakin menurun.

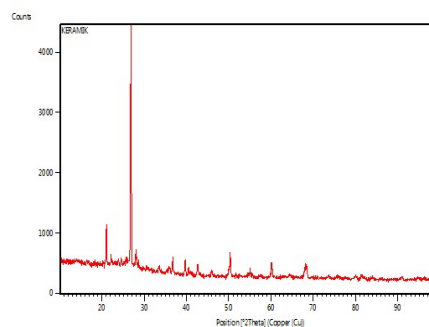
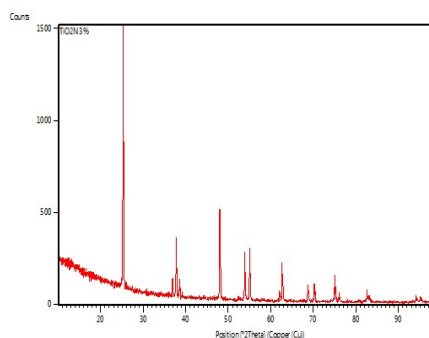
2) Karakterisasi XRD

Dari hasil XRD yang telah didapatkan dan dibandingkan dengan data pembandingan dari Maurani *et al.*, 2020. Terdapat puncak spesifik pada sudut difraksi 26,8183 untuk TiO₂ undoped [6] dan 25,2760 pada TiO₂ doping nitrogen hasil sintesis kemudian dilakukan perhitungan ukuran kristal menggunakan metode Debye-Scherrer.

TABEL 2.

DATA HASIL INSTRUMENTASI XRD

Analisa	TiO ₂ undoped	TiO ₂ -N
Puncak spesifik	26,8183	25,2760
Ukuran kristal	26,65 nm	29,14 nm

Gambar 2. Pola XRD TiO₂ undoped

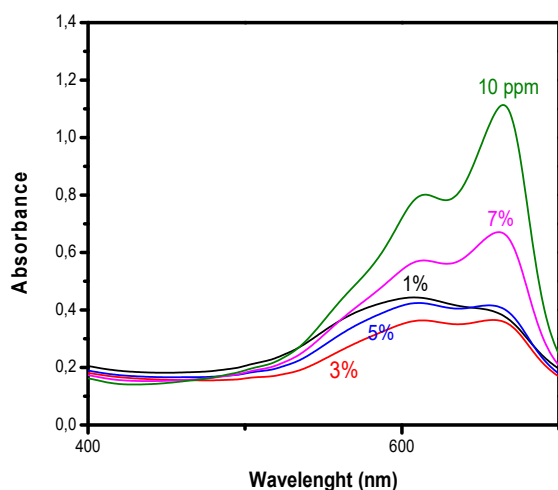
Gambar 3. Pola XRD TiO₂-N 3%

Hasil perhitungan dan perbandingan dengan data pembanding menunjukkan tidak ada perbedaan yang signifikan terhadap ukuran kristal TiO₂ sebelum dan sesudah didoping.

B. Degradasi Methylene Blue

Degradasi dilakukan pada *methylene blue* 10 ppm dibawah sinar matahari langsung selama 1 jam guna mengetahui konsentrasi dopan yang memiliki efek fotokatalitik yang tinggi dan bagus. Larutan *methylene blue* terlebih dahulu diukur absorbansinya dengan UV-VIS dan didapati nilai gelombang maksimum pada panjang gelombang 664 nm.

Lalu kemudian dilakukan sampling pada masing-masing sampel yang telah dilakukan degradasi terhadap *methylene blue* dan diukur kembali absorbansinya menggunakan UV-VIS.



Gambar 4. Hasil pengukuran absorbansi *methylene blue* 10 ppm setelah didegradasi

Pada gambar 2 terlihat bahwa hasil pengukuran dengan UV-VIS terjadi penurunan absorbansi pada panjang gelombang maksimum 664 nm. Dimana absorbansi paling rendah pada konsentrasi dopan nitrogen 3% (merah) dan absorbansi tertinggi pada konsentrasi dopan 7% (ungu).

TABEL 3.
HASIL DEGRADASI METHYLENE BLUE 10 PPM

TiO ₂ -N (b/b)	%Degredasi
1%	65,67
3%	67,50
5%	64,09
7%	40,94

Dari tabel diatas menunjukkan bahwa persentase degradasi tertinggi ditunjukkan oleh TiO₂-N 3% sebanyak 67,50% dan degradasi terendah ditunjukkan oleh TiO₂-N 7% sebanyak 40,94 %. Hal ini menunjukkan bahwa penambahan (NH₂)₂CO 3% (b/b) memberikan efek fotokatalitik paling tinggi dibandingkan variasi yang lainnya. Berdasarkan dari data UV-DR, seharusnya konsentrasi dopan 1% memberikan hasil degradasi terendah dari pada variasi konsentrasi dopan yang lainnya. Menurut data hasil eksperimen Wardiyati *et al.*, 2018[15], pada proses fotokatalitik selain luas permukaan dan nilai *band gap*, persentase fotokatalis dan sisi aktif pada TiO₂-N juga sangat berperan dalam pembentukan radikal bebas •OH dalam upaya mendegradasi senyawa organik seperti *methylene blue*.

IV. KESIMPULAN

1. Penambahan konsentrasi (NH₂)₂CO pada TiO₂-N menyebabkan terjadinya penurunan energi celah pita TiO₂.
2. Kristalinitas TiO₂ sebelum dan sesudah penambahan (NH₂)₂CO tidak menunjukkan adanya pengaruh yang signifikan terhadap ukuran kristal dan bentuk kristal.
3. Kemampuan fotokatalitik TiO₂ hasil sintesis dalam mendegradasi *methylene blue* yakni sebanyak 67,50% pada konsentrasi penambahan dopan 3% (b/b).

UCAPAN TERIMA KASIH

Penulis mengucapkan terima kasih kepada dosen pembimbing dan tim penelitian yang telah memberikan saran dalam penulisan dan kontribusinya dalam penulisan artikel ini. selanjutnya penulis juga mengucapkan terimakasih kepada bapak dan ibu analis Laboratorium Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Negeri Padang atas fasilitas dan dukungannya.

REFERENSI

1. Janaloka. <https://janaloka.com/potensi-energi-matahari-di-indonesia/>. 2015 [cited 2020 04 November].
2. Moradi, V., et al., Significant improvement in visible light photocatalytic activity of Fe doped TiO₂ using an acid treatment process. Applied Surface Science, 2018. **427**: p. 791-799.
3. Zhu, D. and Q. Zhou, Action and mechanism of semiconductor photocatalysis on degradation of organic pollutants in water treatment: A review. Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management, 2019. **12**: p. 100255.
4. Shayegan, Z., C.-S. Lee, and F. Haghighat, TiO₂ photocatalyst for removal of volatile organic compounds in gas phase—A review. Chemical Engineering Journal, 2018. **334**: p. 2408-2439.
5. Sun, S., H. Li, and Z.J. Xu, Impact of surface area in evaluation of catalyst activity. Joule, 2018. **2**(6): p. 1024-1027.
6. Maurani, R.N., D. Purnamasari, and R. Zainul. Preparation of TiO₂ thin layer on ceramics using dip coating method for degradation humic acid. in Journal of Physics: Conference Series. 2020. IOP Publishing.
7. Mandar, S., D. Purnamsari, and R. Zainul. Chatalytic activity of nano ZnO/Cu for degradation humic acid under illumination outdoor light. in Journal of Physics: Conference Series. 2020. IOP Publishing.
8. Bharati, B., et al., Unusual structural transformation and photocatalytic activity of Mn doped TiO₂ nanoparticles under sunlight. Materials Research Bulletin, 2020. **123**: p. 110710.

9. Ge, M., et al., *One - dimensional TiO₂ nanotube photocatalysts for solar water splitting*. Advanced Science, 2017. **4**(1): p. 1600152.
10. Samsudin, E.M. and S.B. Abd Hamid, *Effect of band gap engineering in anionic-doped TiO₂ photocatalyst*. Applied Surface Science, 2017. **391**: p. 326-336.
11. Karim, S., P. Pardoyo, and A. Subagio, *Sintesis dan Karakterisasi TiO₂ Terdoping Nitrogen (N-Doped TiO₂) dengan Metode Sol–Gel*. Jurnal Kimia Sains Dan Aplikasi, 2016. **19**(2): p. 63-67.
12. Xu, H., B.W. Zeiger, and K.S. Suslick, *Sonochemical synthesis of nanomaterials*. Chemical Society Reviews, 2013. **42**(7): p. 2555-2567.
13. Suwannaruang, T., et al., *Influence of nitrogen content levels on structural properties and photocatalytic activities of nanorice-like N-doped TiO₂ with various calcination temperatures*. Materials Research Bulletin, 2018. **105**: p. 265-276.
14. Payan, A., M. Fattahi, and B. Roozbehani, *Synthesis, characterization and evaluations of TiO₂ nanostructures prepared from different titania precursors for photocatalytic degradation of 4-chlorophenol in aqueous solution*. Journal of Environmental Health Science and Engineering, 2018. **16**(1): p. 41-54.
15. Wardiyati, S., W.A. Adi, and E. Syahbani, *Pengaruh Konsentrasi (Nh₄)₂so₄ terhadap Karakteristik Ti₂o Hasil Sintesis dengan Metode Sol Gel*. Jurnal Sains Materi Indonesia, 2018. **16**(4): p. 193-199.