

SINTESIS DAN OPTIMASI TITANIA NANOTUBE (TNT) UNTUK APLIKASI FOTODEGRADASI FENOL

Slamet¹, Desi Heltina², Davin Philo³

^{1,2,3}Departemen Teknik Kimia, Fakultas Teknik, Universitas Indonesia
Depok16424 Telp 021-7863516
Email: slamet@che.ui.ac.id

Abstrak

Studi mengenai sintesis dan optimasi titania nanotube (TNT) untuk aplikasi fotodegradasi fenol telah dilakukan. Fotokatalis TNT telah berhasil disintesis melalui metode hydrothermal treatment selama beberapa jam pada suhu 130 °C, dengan kecepatan putar sebesar 600 rpm, menggunakan bahan dasar titania P25 dan larutan NaOH 10 M. Sampel TNT yang dihasilkan akan melalui berbagai karakterisasi, yaitu FE-SEM/EDX, BET, XRD, dan UV-Vis, serta uji kinerja fotodegradasi fenol. Uji kinerja fotodegradasi fenol dilakukan pada suatu sistem reaktor slurry yang dilengkapi dengan magnetic stirrer, lampu mercury, dan blower selama 4 jam dan sampel hasil uji kinerja dianalisis menggunakan spektrofotometer UV-Vis. Hasil karakterisasi FE-SEM/EDX dan BET menunjukkan bahwa TNT yang disintesis selama 6 jam memiliki morfologi nanotube yang jelas dan luas permukaan sebesar 170,5 m²/g, relatif jauh lebih besar dari titania P25 (53,6 m²/g). Hasil karakterisasi XRD menunjukkan bahwa fotokatalis TNT memiliki struktur kristal dominan anatase, dengan ukuran kristal anatase berkisar antara 10-15 nm. Hasil karakterisasi UV-Vis DRS menunjukkan bahwa fotokatalis TNT yang disintesis mempunyai daya respon terhadap cahaya yang mirip dengan titania P25. Uji kinerja fotodegradasi fenol menunjukkan bahwa fotokatalis TNT yang dikalsinasi pada suhu 500 °C memiliki kinerja optimal dimana fenol dapat terdegradasi hingga 50 %.

Kata kunci: fotodegradasi; fenol; hydrothermal treatment; kalsinasi; titania nanotube

Pendahuluan

Fenol dan segala turunannya seringkali ditemukan pada limbah cair dari berbagai industri, seperti industri kimia, batu bara, herbisida, petrokimia, petroleum, farmasi, dan plastik (Laoufi, 2008, Wong, 2011). Dalam beberapa kasus, fenol seringkali dilepaskan ke lingkungan tanpa perlakuan lanjutan (Wong, 2011). Padahal fenol termasuk dalam senyawa beracun dan 50karsinogenik yang sangat berbahaya bagi manusia (Wong, 2011). Beberapa metode telah dikembangkan untuk menghilangkan dan mendegradasi limbah fenol, di antaranya adsorpsi, biodegradasi, ekstraksi menggunakan membran cair dan oksidasi, seperti pada proses ozonisasi dan fotokatalisis (Gondal and Seddigi, 2006).

Di antara metode-metode tersebut, penggunaan semikonduktor fotokatalis menjadi salah satu kandidat teknologi yang menjanjikan. Salah satu semikonduktor yang banyak digunakan adalah titanium dioksida (TiO₂) atau titania nanopartikel, yang memiliki berbagai kelebihan mulai dari akitivitas fotokatalis yang tinggi, stabilitas kimiawi dan biologis, biaya yang relatif murah (karena sumber energinya berasal dari foton yang berasal dari cahaya yang bisa didapatkan dari matahari), tidak beracun, dan usia pemakaian yang relatif lama (Shifu and Gengyu, 2005, Luo *et al.*, 2009, Rao *et al.*, 2003). Terkait dengan hal yang telah dijelaskan sebelumnya, titania nanopartikel telah terbukti dapat mendegradasi komponen fenol secara efektif (Slamet *et al.*, 2005, Slamet *et al.*, 2010, Qamar *et al.*, 2008, Wong, 2011).

Pada penelitian lanjutan, titania nanopartikel telah berhasil dimodifikasi morfologinya menjadi bentuk nanotube (Kasuga *et al.*, 1999). Hal ini mengundang perhatian dari banyak peneliti, sehingga penelitian-penelitian lanjutan mengenai titania nanotube (TNT) mulai dikembangkan. Dewasa ini, berbagai metode untuk memfabrikasi titania nanotube telah ditemukan, antara lain : metode *surfactant-directed* (Ma *et al.*, 2006), metode *alumina templating synthesis* (Bavykin *et al.*, 2006), metode *microwave irradiation* (Zhao *et al.*, 2009), metode *electrochemical anodic oxidation* (Sun *et al.*, 2011), dan metode *hydrothermal treatment* (Wong *et al.*, 2011). Dibandingkan dengan metode – metode lainnya, metode *hydrothermal treatment* adalah metode yang sederhana dan relatif tidak mahal, namun dapat memproduksi TNT dengan kualitas yang tinggi (Yu *et al.*, 2006). Akan tetapi, kelemahan dari metode ini adalah waktu reaksi yang cukup lama dan penggunaan NaOH dalam konsentrasi yang

pekat (Ou *et al.*, 2007). Beberapa penelitian telah dilakukan untuk mengatasi kelemahan ini. Diantaranya adalah pembentukan ukuran nano pada katalis dengan ultrasonikasi yang dapat mereduksi waktu (Zhu *et al.*, 2001). Partikel yang berukuran nano akan meningkatkan sifat katalis dari proses fotokatalis karena meningkatkan luas permukaan interaksi yang tinggi. Semakin banyak partikel yang berinteraksi semakin tinggi kinerja katalis. Ultrasonikasi sendiri merupakan metode penggunaan energi gelombang ultrasonik untuk mengagitasi partikel dalam suatu sampel untuk berbagai tujuan. Dengan adanya tahap sonikasi ini, waktu yang dibutuhkan untuk pembentukan TNT dapat berkurang secara signifikan dan dapat mengontrol panjangnya *nanotubes* yang terbentuk (Nawin *et al.*, 2009).

Seperti penelitian terdahulu, dengan metode *hydrothermal treatment* tanpa perlakuan sonikasi, *nanotubes* terbentuk dengan waktu hidrotermal mencapai 48 jam (Kim *et al.*, 2006), 24 jam (Tsai *et al.*, 2006; Wang *et al.*, 2008), dan 20 jam (Kasuga *et al.*, 1999). Selain itu, penelitian terdahulu yang hanya menambahkan proses ultrasonikasi selama 10 menit dapat mereduksi waktu hidrotermal hingga 20 jam (Zhu *et al.*, 2001). Gil-Sungkim (2006) juga melakukan penelitian dengan melakukan variasi NaOH akan tetapi waktu yang diperlukan hingga terbentuk bentuk *nanotubes* adalah 48 jam dengan konsentrasi NaOH 5M (Kim *et al.*, 2006). Upaya peningkatan dengan modifikasi proses terus dilakukan untuk mempersingkat waktu proses hidrotermal.

Selain waktu proses sintesis yang relatif lama, salah satu faktor yang membatasi efektifitas pemakaian titania *nanotube* adalah tingkat dan struktur kristalinitas dari titania itu sendiri. Dalam hal ini, masih terdapat berbagai kontroversi mengenai metode sintesis yang tepat untuk menghasilkan TNT dengan tingkat dan struktur kristalinitas yang baik (Ou dan Lo, 2007). Hal ini sangat terkait dengan proses *post treatment* yang diberikan pada fotokatalis untuk membentuk struktur kristalin fotokatalis. Beberapa metode *post treatment* telah dikembangkan, antara lain : kalsinasi (Antonio *et al.*, 2010), *post hydrothermal treatment* (Yu *et al.*, 2006), proses imersi asam (Bavykin *et al.*, 2006), proses elektrodposisi (Kim *et al.*, 2006), dan *hot filament chemical vapor deposition* (Godbole *et al.*, 2006), dll. Di antara semua metode tersebut, metode yang paling banyak dikembangkan adalah metode kalsinasi pada suhu tinggi. Terkait dengan hal tersebut, Zhang *et al.* (2004) dan Antonio *et al.* (2010) melaporkan bahwa terdapat suhu optimum kalsinasi untuk mendapatkan kristal fotokatalis dengan kinerja yang optimal.

Berdasarkan hal-hal di atas, penelitian guna mendapatkan kondisi optimum untuk mensintesis fotokatalis TNT (melalui proses hidrotermal) dengan kinerja yang optimal untuk mendegradasi fenol menjadi sangat baik untuk dikembangkan. Penelitian ini ditujukan untuk menyelidiki pengaruh pemberian perlakuan pengadukan kecepatan tinggi dan suhu kalsinasi terhadap morfologi, karakter, kristalinitas, dan kinerja fotodegradasi fenol dari fotokatalis TNT yang terbentuk.

Bahan dan Metode Penelitian

Bahan

TiO₂ P25 yang terdiri dari 79% kristal anatase dan 21% kristal rutil, dengan luas permukaan sebesar 53.6 m²g⁻¹ dan ukuran partikel rata-rata sebesar 21 nm, yang dibeli dari *Evonic Industries* dan NaOH Merck (solid) digunakan sebagai bahan dasar sintesis titania *nanotube* (TNT). Phenol Merck (solid) digunakan untuk mensintesis sampel polutan.

Preparasi titania *nanotube* (TNT)

Titania *nanotube* (TNT) disintesis dengan mencampurkan 6 gram serbuk TiO₂ P25 dengan larutan NaOH 10 M sebanyak 300 mL dan dilakukan pengadukan hingga merata. Larutan hasil pencampuran tersebut selanjutnya diultrasonikasi selama 10 menit. Larutan tersebut kemudian ditempatkan pada suatu bejana teflon dan dimasukkan ke dalam *autoclave* untuk mendapat perlakuan *hydrothermal* pada suhu 130 °C dengan kecepatan putar 600 rpm selama waktu tertentu. Produk yang dihasilkan dari proses tersebut kemudian dicuci dengan menggunakan HCl 0,2 M secukupnya untuk menegleminasi atom Na, hingga pH larutan menjadi sekitar 2. Pencucian lanjutan menggunakan air demin dilakukan hingga pH larutan menjadi sekitar 5. Setelah pencucian selesai dilakukan, larutan dikeringkan pada 80 °C hingga didapatkan produk yang benar-benar kering. Produk fotokatalis yang telah dikeringkan kemudian digerus hingga menjadi serbuk halus fotokatalis. Selanjutnya produk fotokatalis tersebut dikalsinasi selama dua jam pada suhu 400-600 °C.

Karakterisasi katalis

Fotokatalis TNT yang telah disintesis kemudian dianalisis dengan berbagai jenis karakterisasi. Untuk menyelidiki morfologi *nanotube* yang terbentuk dan elemen yang terkandung di dalamnya, dilakukan karakterisasi FE-SEM/EDX menggunakan FE SEM FEI INSPECT F 50. Untuk mengetahui luas permukaan fotokatalis TNT, dilakukan karakterisasi BET menggunakan alat *Quantachrome Nova 1200E* pada suhu 300 °C. Untuk mengetahui untuk mengetahui struktur dan ukuran kristal dari fotokatalis TNT, dilakukan karakterisasi XRD dengan menggunakan alat Shimadzu XRD 7000.

Uji kinerja fotodegradasi fenol

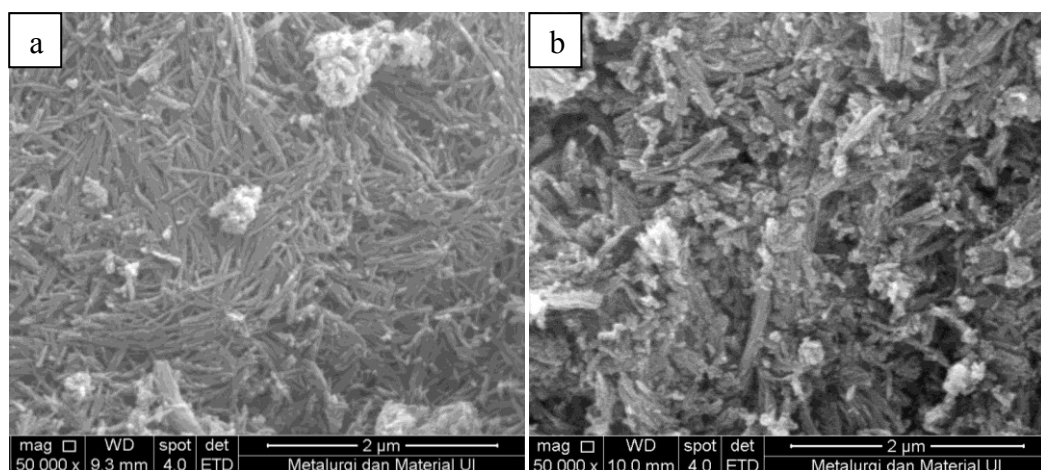
Pengujian kinerja fotokatalis dilakukan dengan mengamati kinerja fotokatalis dalam mendegradasi senyawa fenol pada sampel larutan fenol. Limbah fenol sintesis (10 ppm) dipreparasi dengan melarutkan fenol padat ke dalam

300 mL air. Proses fotokatalisis dilakukan pada suatu kotak uji tertutup yang tordilapisi dengan aluminium foil. Dalam kotak tersebut, terdapat 1 buah lampu Mercury (PHILIPS HPL-N 250 W, $165 \mu\text{m}/\text{cm}^2$) yang akan menjadi sumber energi bagi proses fotokatalisis. Reaktor dilengkapi dengan sebuah *magnetic stirrer* untuk memastikan reaksi berlangsung secara merata (homogen). Kotak uji tersebut juga dilengkapi dengan *blower* untuk mengontrol suhu di dalam kotak uji. Sampel fenol dari uji fotodegradasi dianalisis menggunakan spektrofotometer UV-Vis (*Spectroquant Pharo 300*) untuk mengukur konsentrasi fenol yang terkandung di dalamnya.

Hasil dan Pembahasan

Karakterisasi FE-SEM/EDX

Gambar 1 menunjukkan hasil karakterisasi SEM dari fotokatalis TNT yang disintesis selama 6 jam dan 12 jam. Dapat dilihat pada Gambar 1, terbentuk morfologi *nanotube* telah berhasil terbentuk. Fotokatalis TNT yang disintesis selama 6 jam mempunyai ukuran yang cenderung lebih kecil dan panjang dibandingkan dengan fotokatalis TNT yang disintesis selama 12 jam. Diameter dan panjang TNT yang disintesis selama 6 jam secara berturut-turut adalah $20,55-41,67 \text{ nm}$ dan $1,23 \mu\text{m}$, sedangkan fotokatalis TNT yang disintesis selama 12 jam secara berturut-turut adalah $33,33-58,33 \text{ nm}$ dan $0,96 \mu\text{m}$. Fenomena struktur *nanotubes* yang relatif pendek dan besar sangat dimungkinkan terjadi sebagai akibat waktu reaksi yang relatif lebih lama (12 jam) pada kondisi kecepatan pengadukan yang sangat tinggi (600 rpm). Waktu reaksi yang lebih lama memberikan kesempatan kepada fotokatalis TiO_2 untuk membentuk struktur yang lebih besar dan panjang (Kim *et al.*, 2006). Namun demikian, dalam kondisi kecepatan pengadukan yang sangat tinggi, fotokatalis TNT yang terbentuk mengalami *fracture* (patah) oleh karena benturan-benturan yang terjadi antara partikel TNT, sehingga dihasilkan struktur TNT yang lebih pendek. Hal ini perlu dibuktikan lebih lanjut melalui analisa *Transmission Electron Microscopy* (TEM).



Gambar 1. Hasil SEM morfologi TNT (Perlakuan hidrotermal dengan kecepatan pengadukan 600 rpm, 130°C , 10M NaOH) selama (a) 6 jam; (b) 12 jam.

Tabel 1 menunjukkan hasil EDX dari fotokatalis TNT. Dapat dilihat bahwa pada kedua fotokatalis TNT mengandung dua komponen utama yaitu Ti dan O. Tidak ditemukannya elemen Na dan Cl pada fotokatalis TNT mengindikasikan bahwa proses pencucian katalis dengan HCl 0.2 N dan aquadest telah berhasil dilakukan. Adanya elemen Na yang terletak di antara lapisan (*interlayer*) diduga dapat menyebabkan masih banyaknya tubes dalam sheets yang belum terpisah satu sama lain. Pada proses pencucian, elemen Na bertukar dengan proton hidrogen yang memiliki ukuran atom yang lebih kecil sehingga menyebabkan jarak antar lapisan menjadi lebih tipis, sehingga nanotube terlihat berdiri sendiri dan tidak lagi terdapat banyak *sheets* (Qamar *et al.*, 2008). Namun demikian, ditemukan dua komponen minor, yaitu C dan Si. Keberadaan elemen C dan Si masih sulit untuk di-*trace* penyebabnya, karena pada proses sintesis TNT, tidak sama sekali melibatkan bahan yang mengandung kedua elemen tersebut. Besar kemungkinan, atom C dan Si yang terdeteksi berasal dari *carbon paper* yang digunakan saat analisis EDX dilakukan.

Tabel 1. Hasil EDX dari fotokatalis TNT pada variasi waktu hidrotermal.

Elemen	Komposisi (%massa)	
	TNT (6 jam)	TNT (12 jam)
C	3,14	6,93
O	44,60	44,92
Si	0,41	0,88
Ti	51,85	47,26

Karakterisasi BET

Tabel 2 memberikan informasi mengenai luas permukaan fotokatalis TNT yang disintesis selama 6 jam dan 12 jam, dibandingkan dengan titania P25. Dapat dilihat bahwa, kedua fotokatalis TNT mempunyai luas permukaan yang relatif lebih besar dari titania P25 (hingga lebih dari 2-3 x). Apabila dibandingkan, fotokatalis TNT yang disintesis selama 6 jam mempunyai luas permukaan yang lebih besar (sekitar 1½ kali) dari fotokatalis TNT yang disintesis selama 12 jam. Dalam hal ini, berdasarkan analisa FE-SEM dan BET, dapat disimpulkan bahwa waktu hidrotermal yang optimal adalah 6 jam.

Tabel 2. Luas permukaan fotokatalis TiO₂ P25 dan TNT pada variasi waktu reaksi hidrotermal (perlakuan hidrotermal dengan kecepatan pengadukan 600 rpm, 130°C, 10M NaOH).

Sampel	Luas Permukaan (m ² /g)
P25*	53,6
TNT (6 jam)	170,5
TNT (12 jam)	127,0

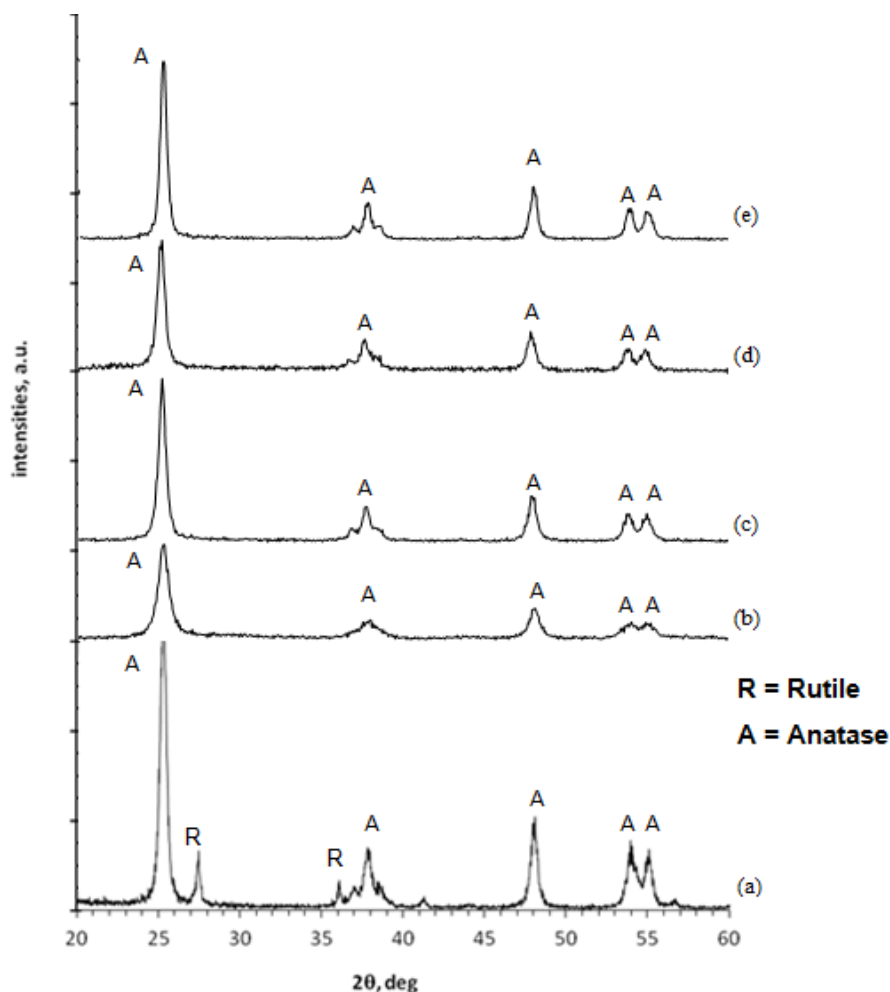
(*Slamet et al., 2005)

Karakterisasi XRD

Karakterisasi XRD telah dilakukan kepada fotokatalis titania P25 dan fotokatalis TNT yang dikalsinasi pada suhu 400 °C, 500 °C, 550 °C, dan 600 °C (waktu hidrotermal selama 6 jam). Hasil dari karakterisasi XRD dapat dilihat pada Gambar 2. Berdasarkan Gambar 2 dapat dilihat bahwa fotokatalis TNT mempunyai karakteristik yang mirip dengan fotokatalis TiO₂ P25, terkhususnya untuk keberadaan peak-peak kristal fasa anatase (2θ : 25,28°; 37,87°; 48,10°; 54,04°; dan 55,08°) pada hasil karakterisasi XRD. Perbedaan utama antara fotokatalis P25 dan TNT adalah bahwa pada setiap fotokatalis TNT yang disintesis tidak ditemukan sama sekali peak-peak kristal fasa rutile yang seharusnya ditemukan pada 2θ : 27,4° dan 36,1°. Ketiadaan fasa rutile pada fotokatalis TNT yang disintesis terjadi karena fasa rutile baru mulai terbentuk pada suhu kalsinasi 800 °C (Ou and Lo, 2007).

Untuk menentukan suhu kalsinasi optimal dengan tujuan mendapatkan fotokatalis TNT dengan kualitas terbaik, perlu dilakukan tinjauan terhadap tingkat kristalinitas dan ukuran kristal dari fotokatalis TNT. Dalam hal ini, tingkat kristalinitas dari fotokatalis TNT dapat ditinjau dengan membandingkan tinggi *peak* dari kristal anatase yang dimiliki masing-masing fotokatalis TNT. Semakin tinggi *peak*, semakin tinggi pula tingkat kristalinitas dari fotokatalis. Dari Gambar 2, dapat ditemukan bahwa dari suhu 400 °C ke 500 °C terdapat kenaikan tinggi *peak* yang cukup signifikan, namun cenderung konstan pada suhu 500 °C, 550 °C, dan 600 °C.

Data karakterisasi XRD juga dapat digunakan untuk menghitung ukuran kristal dari fotokatalis, yaitu dengan menggunakan persamaan Schere. Tabel 3 menunjukkan hasil perhitungan ukuran kristal anatase dan rutile, serta fraksi kristal anatase dari fotokatalis titania P25 dan TNT pada variasi suhu kalsinasi. Dari Tabel 3 kita dapat mendapatkan bahwa ukuran kristal dari fotokatalis TNT akan meningkat seiring kenaikan suhu kalsinasi dan cenderung konstan pada rentang 500-600 °C. Peningkatan ukuran kristal sangat erat kaitannya fenomena *sintering* (kristal-kristal bersatu membentuk kristal dengan ukuran yang lebih besar) yang terjadi selama proses kalsinasi. Semakin tinggi suhu, kemungkinan terjadinya *sintering* semakin tinggi yang berakibat pada ukuran kristal yang membesar. Pengaruh dari hal-hal tersebut harus dikaji lebih lanjut dengan membandingkan hasil uji kinerja masing-masing fotokatalis TNT.



Gambar 2. Hasil XRD fotokatalis titania: (a) P25; (b) TNT(400 °C); (c) TNT (500 °C); (d)TNT (550 °C);dan (e) TNT (600 °C).

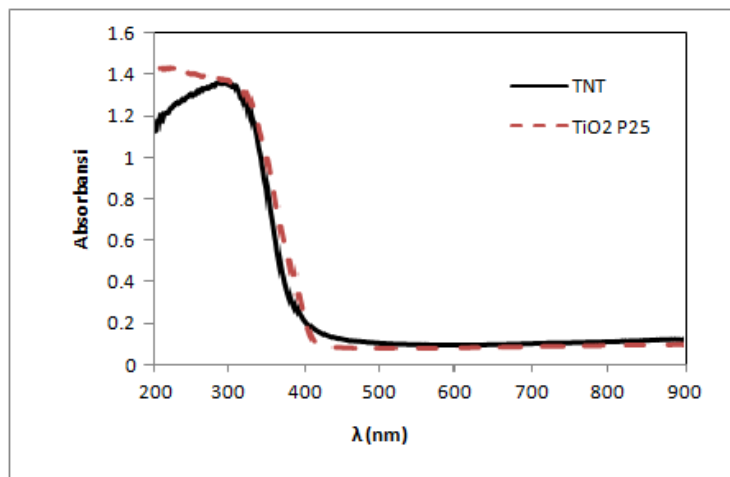
Tabel 3. Ukuran kristal, fraksi rutile dan anatase dari fotokatalis titania P25 dan TNT pada variasi suhu kalsinasi.

Sampel	Ukuran Anatase (nm)	Ukuran Rutile (nm)	Fraksi Anatase (wt%)
P25*	20	23	79
TNT(400 °C)	10,0	-	100
TNT(500 °C)	13,7	-	100
TNT(550 °C)	12,9	-	100
TNT(600 °C)	14,1	-	100

(*Slamet et al., 2005)

Karakterisasi UV-Vis DRS

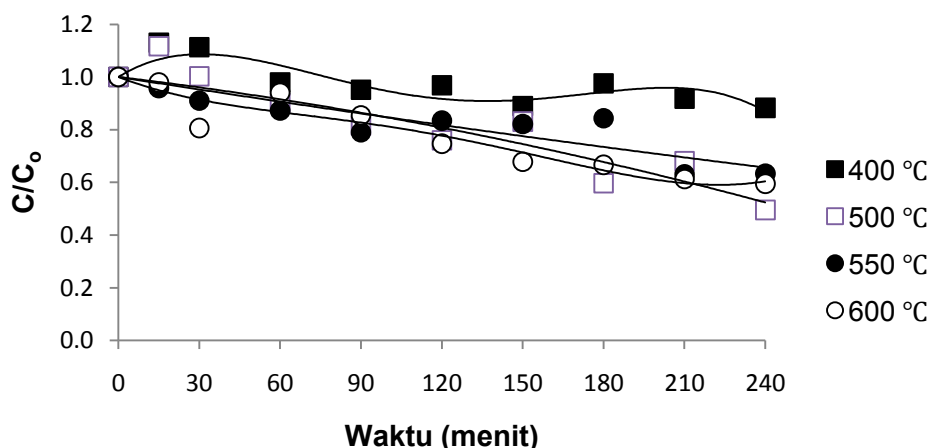
Gambar 3 menunjukkan hasil karakterisasi UV-Vis DRS dari fotokatalis titania P25 dan TNT (waktu hidrotermal 6 jam dan suhu kalsinasi 400 °C). Dapat dilihat pada gambar tersebut bahwa kedua katalis mempunyai karakter respon terhadap sinar yang mirip, yaitu kedua katalis dapat merespon pada sinar dengan panjang gelombang < 400 nm. Untuk mengetahui tingkat celah energi dari titania P25 dan TNT, data reflektansi dari hasil karakterisasi diolah menurut persamaan transformasi Kubilka. Berdasarkan hasil perhitungan, didapatkan bahwa tingkat celah energi (E_g) yang dimiliki dari sampel fotokatalis P25 adalah sekitar 3,15 eV (panjang gelombang 394 nm), sementara untuk sampel TNT adalah sebesar 3,22 eV (panjang gelombang 386 nm), yang menunjukkan bahwa kedua katalis memiliki daya respon terhadap cahaya yang sangat mirip.



Gambar 3. Hasil UV-Vis DRS dari titania P25 dan TNT (waktu hidrotermal 6 jam dan suhu kalsinasi 400 °C).

Uji kinerja fotodegradasi fenol

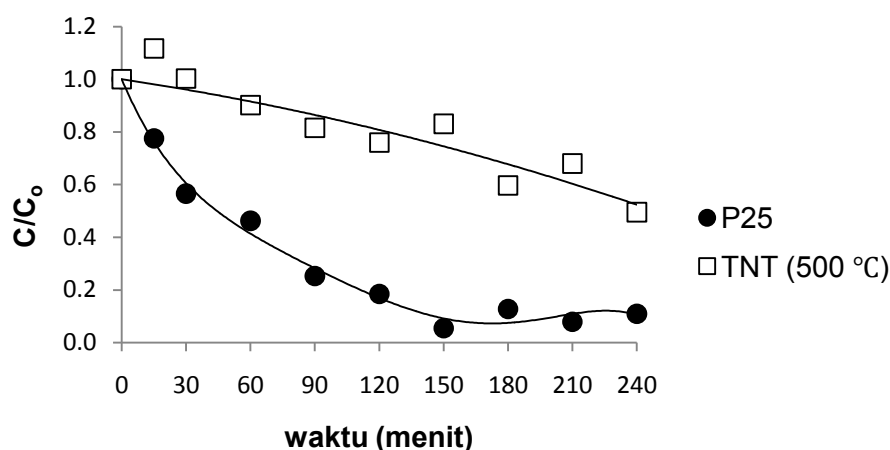
Hasil uji kinerja fotodegradasi fenol dari fotokatalis TNT yang dikalsinasi pada suhu 400-600 °C dapat dilihat pada Gambar 4.



Gambar 4. Pengaruh suhu kalsinasi terhadap kinerja fotodegradasi fenol dari fotokatalis TNT.

Berdasarkan gambar 4, disimpulkan bahwa fotokatalis TNT yang dikalsinasi pada suhu 500 °C memiliki kinerja degradasi fenol yang paling tinggi yaitu sekitar 50 %. Rendahnya kinerja degradasi dari fotokatalis TNT yang dikalsinasi pada suhu 400 °C (sekitar 12%) sangat mungkin disebabkan oleh rendahnya tingkat kristalinitas dari fotokatalis tersebut. Hal ini sesuai dengan hasil penelitian Qamar *et al.* (2008) dan Antonio *et al.* (2010), dimana fotokatalis TNT yang dikalsinasi pada suhu relatif rendah, memiliki aktivitas fotokatalisis yang relatif rendah pula. Fenomena lain yang terjadi adalah turunnya kinerja degradasi fenol seiring kenaikan suhu kalsinasi, setelah suhu 500 °C. Dalam hal ini, data kristalinitas dari analisa XRD saja mungkin tidak cukup untuk menjelaskan hal ini, karena seharusnya semakin tinggi tingkat kristalinitas, semakin tinggi pula aktivitas fotokatalisis yang dihasilkan. Namun demikian, Qamar *et al.* (2008) dalam penelitiannya menyediakan informasi yang sangat membantu, yaitu seiring kenaikan suhu kalsinasi akan terjadi penurunan tajam dari luas permukaan fotokatalis TNT yang dihasilkan, yang tentunya akan berdampak pada turunnya aktivitas fotokatalisis. Dalam hal ini, selalu ada suhu kalsinasi optimal dimana didapatkan tingkat kristalinitas, ukuran kristal, dan luas permukaan dari fotokatalis yang optimal pula. Qamar *et al.* (2008) mendapatkan suhu kalsinasi optimal pada 400-500 °C. Pada penelitian lain, Antonio *et al.* (2010) mendapatkan suhu kalsinasi optimal untuk fotokatalis TNT pada 300 °C.

Selanjutnya dilakukan perbandingan uji kinerja antara fotokatalis titania P25 dan TNT. Gambar 5 menunjukkan perbandingan kinerja fotodegradasi fenol dari fotokatalis titania P25 dan TNT.



Gambar 5. Perbandingan kinerja fotodegradasi fenol dari fotokatalis titania P25 dan TNT (suhu kalsinasi 500 °C).

Berdasarkan Gambar 5, dapat diketahui bahwa fotokatalis titania P25 mempunyai kinerja yang lebih baik dari fotokatalis TNT. Hal ini berlawanan dengan hasil analisa BET, dimana fotokatalis TNT mempunyai luas permukaan yang jauh lebih besar dari pada titania P25. Dalam hal ini, sekali lagi Qamaret *al.* (2008) dan Antonio *et al.* (2010) mendapatkan hasil yang serupa, dimana titania P25 mempunyai kinerja degradasi senyawa organik yang lebih baik dari pada fotokatalis TNT. Sedikitnya ada dua faktor yang memungkinkan hal ini terjadi, yaitu :

- Tingkat kristalinitas dari fotokatalis TNT yang relatif rendah dibandingkan dengan titania P25 yang sepenuhnya kristalin. Walaupun ukuran kristal dari fotokatalis TNT relatif lebih kecil dari titania P25 (yang seharusnya membuat fotokatalis TNT mempunyai kinerja yang relatif lebih baik), tampaknya tingkat kristalinitas menjadi faktor dominan yang menentukan kinerja dari fotokatalis. Qamar *et al.* (2008) menyatakan bahwa tingginya aktivitas fotokatalis dari P25 mungkin disebabkan oleh perpaduan fasa kristalin (70% anatase dan 30 % rutile), yang dapat bekerja sinergis di antara keduanya. Dalam hal ini, elektron tereksitasi akan terperangkap pada fasa *rutile* yang akan menghambat rekombinasi pasangan elektron-hole, sehingga akan meningkatkan efisiensi fotokatalisis dari P25 (Qamar *et al.*, 2008).
- Ukuran partikel fotokatalis TNT_{6h-500 °C} yang relatif lebih besar daripada titania P25. Pada penelitian ini, serbuk fotokatalis TNT_{6h-500 °C} yang digunakan, digerus dan disaring dengan menggunakan saringan 350 mesh (44 µm), sedangkan fotokatalis titania P25 mempunyai ukuran partikel (agregat) 0,1-15,17 µm, dengan ukuran partikel (agregat) rata-rata 5,70 µm (Slamet *et al.*, 2010). Dalam hal ini, dapat dilihat bahwa ukuran partikel dari fotokatalis TNT relatif jauh lebih besar dibandingkan dengan titania P25. Diduga hal inilah yang menjadi penyebab utama rendahnya kinerja degradasi fenol dari fotokatalis TNT dibandingkan dengan titania P25.

Berdasarkan hal-hal tersebut, studi lanjutan mengenai peningkatan kinerja dan aktivitas fotokatalisis dari fotokatalis TNT menjadi menarik untuk dikembangkan, secara khusus dalam aplikasi fotodegradasi limbah fenol.

Kesimpulan

Fotokatalis titania *nanotube* (TNT) telah berhasil disintesis dengan metode *hydrothermal treatments* selama beberapa jam, pada suhu 130 °C, dengan kecepatan putar 600 rpm, dan menggunakan larutan NaOH 10 M. Waktu hidrotermal yang lebih lama (12 jam) cenderung menghasilkan struktur *nanotube* yang pendek dan besar, yang sangat mungkin disebabkan karena terjadinya fenomena patah (*fracture*) dari titania *nanotube* tersebut), dengan luas permukaan yang relatif lebih rendah (127,0 m²/g) dari fotokatalis TNT yang disintesis selama 6 jam (170,5 m²/g). Fotokatalis TNT mempunyai daya respon cahaya yang mirip dengan titania P25. Suhu kalsinasi optimum untuk menghasilkan fotokatalis TNT dengan tingkat kristalinitas yang tinggi dan kinerja fotodegradasi fenol yang optimum adalah 500 °C, dimana limbah fenol dapat terdegradasi hingga 50 %.

Ucapan Terima Kasih

Studi ini dikerjakan dengan bantuan finansial dari DIKTI melalui proyek HIBAH RISET UI-PUPT RISET PRIORITAS UI : Sintesis Komposit TiO₂*Nanotube* (TNT) – Batu Apung untuk Aplikasi Fotodegradasi Limbah Industri Migas.

Daftar Pustaka

Antonio, Toledo, J.A., Cortes-Jacome, M.A., Orozco-Cerros, S.L., Montiel-Palacios, E., Suarez-Parra, R., Angeles-Chavez, C., Navarete, J., and López-Salinas, E., (2010), "Assessing optimal photoactivity on titania nanotubes using different annealing temperatures" *Applied Catalysis B: Environmental*, Vol. 100 pp. 47-54.

- Bavykin, D.V., Friedrich, J.M., and Walsh, F.C., (2006), "Protonated titanates and TiO₂ nano structured materials: synthesis, properties, and applications" *Advanced Materials*, Vol. 18 pp. 2807-2824.
- Godbole, V. P., Kim, G. S., Dar, M.A., Kim, Y. S., Seo, H.K., Khang, G. and Shin, H. S., (2005), "Hot filament chemical vapour deposition processing of titanate nanotube coatings" *Nanotechnology*, Vol. 16 pp. 1186.
- Gondal, M. A., and Seddigi, Z. (2006), "Laser-induced photo-catalytic removal of phenol using n-type WO₃ semiconductor catalyst" *Chemical Physics Letters*, Vol. 417(1-3) pp. 124-127.
- Kasuga, T., Hiramatsu, M., Hoson, A., Sekino, T., and Niihara, K., (1999), "Titania nanotubes prepared by chemical processing" *Advanced Materials*, Vol. 11 pp. 1307-1311.
- Kim, G.S., Kim, Y., Seo, H., and Shin, H., (2006), "Hydrothermal synthesis of titanate nanotubes followed by electrodeposition process" *Korean Journal of Chemical Engineering*, Vol. 23(6) pp. 1037-1045.
- Kim, G.S., Godbole, V. P., Seo, H.K., Kim, Y.S., and Shin, H.S., (2006), "Sodium removal from titanate nanotubes in electrodeposition process" *Electrochemistry Communication*, Vol. 8 pp. 471.
- Laoufi, N.A., Tassalit, D. and Bentahar, F., (2008), "The degradation of phenol in water solution by TiO₂ photocatalysis in a helical reactor" *Global NEST Journal*, Vol. 10 pp. 404-418.
- Luo, Nianjun, Jiang, Zheng, Shi, Huahong, Cao, Fahai, Xiao, Tiancun, and Edwards, Peter P., (2009), "Photocatalytic conversion of oxygenated hydrocarbons to hydrogen over heteroatom-doped TiO₂ catalysts" *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 34(1) pp. 125-129.
- Ma, Y.T., Lin, Y., Xiao, X., Zhou, X., and Li, X. P., (2006), "Sonication-hydrothermal combination technique for the synthesis of titanate nanotubes from commercially available precursors" *Materials Research Bulletin*, Vol. 41 pp. 237-243.
- Nawin, V.E., Noriaki, S., Tawatchai, C., Takeyuki, K., and Wiwut, T., (2008), "A step towards length control of titanate nanotubes using hydrothermal reaction with sonication pretreatment" *Nanotechnology*, Vol. 19 pp. 1-6.
- Ou, H.H. and Lo, S.L., (2007), "Review of titania nanotubes synthesized via the hydrothermal treatment: Fabrication, modification, and application" *Separation and Purification Technology*, Vol. 58 pp. 179-191.
- Qamar, M., Yoon, C. R., Oh, H. J., Lee, N. H., Park, K., Kim, D. H., and Kim, S. J., (2008), "Preparation and photocatalytic activity of nanotubes obtained from titanium dioxide" *Catalysis Today*, Vol. 131(1-4) pp. 3-14.
- Rao, V. S. K., Rachel, A., Subrahmanyam, M., & Boule, P., (2003), "Immobilization of TiO₂ on pumice stone for the photocatalytic degradation of dyes and dye industry pollutants" *Applied Catalysis B: Environmental*, Vol. 46(1) pp. 77-85.
- Shifu, Chen, & Gengyu, Cao. (2005), "Photocatalytic degradation of organophosphorus pesticides using floating photocatalyst TiO₂/beads by sunlight" *Solar Energy*, Vol. 79(1) pp. 1-9.
- Slamet, Arbianti, R., & Wilyani., (2005), "Pengolahan limbah Cr(VI), fenol dan Hg(II) dengan fotokatalis serbuk TiO₂ dan ZnO/TiO₂" *Prosiding SNTPK*, Jakarta.
- Slamet, Wermawati, R., Ratnawati, E., Naimah, S., Rumondang, I., & Ibadurrohman, M., (2010), "Degradasi Fotokatalisis Limbah Fenol dengan Komposit TiO₂ Precipitated Calcium Carbonate" *Indonesian Journal of Material Science*, Vol. 12 pp. 1-6.
- Tsai, C.C., Nian, J.N., and Teng, H., (2006), "Mesoporous nanotubes aggregates obtained from hydrothermally treating TiO₂ with NaOH" *Applied Surface Science*, Vol. 253 pp. 1898-1902.
- Wang, D., Zhou, F., Liu, Y., and Liu, W., (2008), "Synthesis and characterization of anatase TiO₂ nanotubes with uniform diameter from titanium powder" *Materials Letters*, Vol. 62 pp. 1819-1822.
- Wong, C.L., Tan, Y.N., and Mohamed, A.R., (2011), "A review on the formation of titania nanotube photocatalysts by hydrothermal treatment" *Journal of Environment*, Vol. 92 pp. 1669-1680.
- Wong, C.L., Tan, Y.N., and Mohamed, A.R., (2011), "Photocatalytic degradation of phenol using immobilized TiO₂ nanotube photocatalysts" *Journal of Nanotechnology*.
- Yu, J., Yu, H., Cheng, B., Zhao, X., and Zhang, Q., (2006), "Preparation and photocatalytic activity of mesoporous anatase TiO₂ nanofibers by a hydrothermal method" *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, Vol. 182, 121-127.
- Zhang, M., Jin, Z., Zhang, J., Guo, X., Yang, J., Li, W., Wang, X., and Zhang, Z., (2004), "Effect of annealing temperature on morphology, structure, and photocatalytic behavior of nanotubed H₂Ti₂O₄(OH)₂" *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, Vol. 217 pp. 203-210.
- Zhao, Q., Li, M., Chu, J.Y., Jiang, T.S., and Yin, H.B., (2009), "Preparation, characterization of Au (Or Pt)-loaded titania nanotubes and their photocatalytic activities for degradation of methyl orange" *Applied Surface Science*, Vol. 255 pp. 3773-3778.
- Zhu, Y.C., Li, H.L., Koltypin, Y., Hacohebn, Y.R., and Gedanken, A., (2001), "Sonochemical synthesis of titania whiskers and nanotubes" *Chemical Communications*, Vol. 24 pp. 2616-2617.