

Editor :
Saparuddin, S.Si., M.Si



TEKNOLOGI FOTOELEKTROKATALITIK UNTUK APLIKASI LINGKUNGAN

FOTODEGRADASI POLUTAN ORGANIK
BERBASIS TiO_2 NANOTUBE
TERMODIFIKASI OKSIDA LANTANUM

Zul Arham, S.Si., M.Si

Tentang Penulis



Zul Arham, Lulus S1 di Jurusan Kimia FMIPA-UHO tahun 2010, lulus S2 di Program Pascasarjana Kimia-FMIPA Bidang Kimia Analitik, Institut Teknologi Bandung (ITB) tahun 2015.

Sebelum melanjutkan studi Magister, bekerja sebagai staf Dewan Pendidikan Tinggi (DPT) Kemendikbud tahun 2011-2012. Selama menempuh kuliah pascasarjana, aktif membimbing praktikum diantaranya Kimia Analitik Dasar dan Analisis Elektrometri. Saat ini adalah dosen tetap Program Studi Pendidikan IPA Fakultas Tarbiyah dan Ilmu Keguruan, Institut Agama Islam Negeri (IAIN) Kendari. Mengampu mata kuliah Analisis Senyawa Kimia dan Kimia Lingkungan. Aktif menulis artikel di Jurnal Internasional Bereputasi Scopus dan Web of Science (WoS). Sampai saat ini, 24 jurnal terindeks Scopus telah dipublikasi dengan perolehan H-index Scopus = 7. Selain itu, aktif membimbing mahasiswa untuk persiapan kompetisi tingkat nasional, seperti Olimpiade Agama, Sains dan Riset (OASE-PTKI).



**Teknologi Fotoelektrokatalitik untuk
Aplikasi Lingkungan :
FOTODEGRADASI POLUTAN ORGANIK
BERBASIS TiO₂ NANOTUBE TERMODIFIKASI
OKSIDA LANTANUM**

Zul Arham, S.Si., M.Si



PENERBIT CV.EUREKA MEDIA AKSARA

**TEKNOLOGI FOTOELEKTROKATALITIK UNTUK
APLIKASI LINGKUNGAN :
FOTODEGRADASI POLUTAN ORGANIK BERBASIS TiO₂
NANOTUBE TERMODIFIKASI OKSIDA LANTANUM**

Penulis : Zul Arham, S.Si., M.Si

Editor : Saparuddin, S.Si., M.Si

Desain Sampul : Eri Setiawan

Tata Letak : Siwi Rimayani Oktora

ISBN : 978-623-5382-64-7

Diterbitkan oleh : **EUREKA MEDIA AKSARA, MEI 2022**
ANGGOTA IKAPI JAWA TENGAH
NO. 225/JTE/2021

Redaksi:

Jalan Banjaran, Desa Banjaran RT 20 RW 10 Kecamatan Bojongsari
Kabupaten Purbalingga Telp. 0858-5343-1992

Surel : eurekamediaaksara@gmail.com

Cetakan Pertama : 2022

All right reserved

Hak Cipta dilindungi undang-undang
Dilarang memperbanyak atau memindahkan sebagian atau seluruh
isi buku ini dalam bentuk apapun dan dengan cara apapun,
termasuk memfotokopi, merekam, atau dengan teknik perekaman
lainnya tanpa seizin tertulis dari penerbit.

KATA PENGANTAR

Alhamdulillah (Segala pujian hanyalah milik Allah Subhanahu wa Ta'ala). Kalimat inilah yang layak penulis ucapkan atas berbagai kemudahan dalam penyelesaian buku yang berjudul "Teknologi Fotoelektrokatalitik untuk Aplikasi Lingkungan : Fotodegradasi Polutan Organik Berbasis TiO₂ Nanotube Termodifikasi Oksida Lantanum". Buku ini disusun dengan semangat memberikan informasi yang bermanfaat bagi pembaca, khususnya mahasiswa(i) yang sedang menempuh pendidikan jenjang Sarjana dan Tugas Akhir terkait teknologi terbarukan dalam pengolahan limbah di lingkungan.

Dalam penyusunan buku, penulis berusaha menggunakan bahasa sederhana dan mudah dipahami. Penulis berharap buku ini dapat manambah khasanah keilmuan pembaca. Oleh karena itu, penulis memulai pembahasan dengan menggambarkan ruang lingkup pengolahan limbah yang tersaji pada pendahuluan. Kemudian penulis melanjutkan dengan informasi-informasi penting lainnya, antara lain : (i) Sintesis TiO₂ Nanotube, (ii) Mekanisme Fotoelektrokatalitik TiO₂ dan degradasi senyawa organik, (iii) Karakterisasi TiO₂ Nanotube, dan (iv) Tahap Preparasi dan Hasil Fotodegradasi.

Apabila dalam buku ini terdapat kekeliruan dalam penyampaian informasi, ini sepenuhnya kekurangan dan kelemahan penulis. Sehingga penulis meminta maaf dan berharap kiranya pembaca dapat mengingatkan penulis melalui *E-mail* : arhamzul88@yahoo.com.

Kendari, Mei 2022

Penulis

DAFTAR ISI

KATA PENGANTAR.....	iii
DAFTAR ISI	iv
DAFTAR GAMBAR	vi
BAB 1 PENDAHULUAN.....	1
BAB 2 SINTESIS TiO ₂ NANOTUBE.....	4
2.1. Titanium Dioksida (TiO ₂) <i>Nanotube</i>	4
2.2. Pembuatan TiO ₂ <i>nanotube</i>	5
2.3. Doping TiO ₂ <i>nanotube</i>	7
BAB 3 MEKANISME FOTOELEKTROKATALITIK TiO ₂ & DEGRADASI SENYAWA ORGANIK.....	10
3.1. Mekanisme Fotoelektrokatalitik TiO ₂ <i>Nanotube</i>	10
3.2. Degradasi Senyawa Organik	12
3.3. Zat Warna Rhodamin B	14
BAB 4 KARAKTERISASI TiO ₂ NANOTUBE	17
4.1. Voltammetri Siklik	17
4.2. Spektrofotometer UV-Vis <i>diffuse reflectance</i> (UV-Vis DRS).....	19
4.3. Difraktometer Sinar X (XRD).....	21
4.4. Spektrofotometer <i>Fourier Transform Infra Red</i> (FTIR)....	22
4.5. Scanning Electron Microscopy-energy dispersive x-ray spectroscopy (SEM-EDX)	23
BAB 5 TAHAP PREPARASI & HASIL FOTODEGRADASI.....	24
5.1. Tahap Preparasi.....	24
5.2.1. Peralatan dan Bahan.....	24
5.2.2. Diagram Alur Preparasi dan Pengujian	25

5.2.3. Pembuatan elektroda kerja TiO ₂ /Ti dan La ₂ O ₃ <i>doped</i> TiO ₂ /Ti <i>nanotube</i>	25
5.2.4. Uji aktivitas elektrokimia TiO ₂ /Ti <i>nanotube</i>	26
5.2. Hasil Fotodegradasi.....	31
5.2.1. Pembuatan elektroda kerja TiO ₂ /Ti dan La ₂ O ₃ <i>doped</i> TiO ₂ /Ti <i>nanotube</i>	31
5.2.2. Uji aktivitas elektrokimia TiO ₂ /Ti <i>nanotube</i>	41
5.2.3. Uji aktivitas elektrokimia TiO ₂ /Ti <i>nanotube</i> pada larutan RhB	46
5.2.4. Degradasi fotoelektrokatalitik menggunakan elektroda kerja La ₂ O ₃ <i>doped</i> TiO ₂ /Ti dan TiO ₂ /Ti <i>nanotube</i>	48
DAFTAR PUSTAKA.....	60
TENTANG PENULIS	67

DAFTAR GAMBAR

Gambar 2.1.	Struktur kristal TiO ₂ (Joseph, 2013)	4
Gambar 2.2.	Proses anodizing TiO ₂ /Ti nanotube.....	6
Gambar 2.3.	Mekanisme penggabungan logam dan pemisahan muatan pada permukaan TiO ₂ dalam sistem fotoelektrokatalisis (Guilherme dkk, 2014).....	8
Gambar 3.1.	Proses fotokatalitik nanopartikel TiO ₂ (Jingxia dkk, 2011).....	11
Gambar 3.2.	Skema mekanisme pemisahan dan rekombinasi muatan dalam fotoelektrokatalisis (Guilherme dkk, 2014).....	12
Gambar 3.3.	Metode degradasi polutan organik (Guilherme dkk, 2014).....	13
Gambar 3.4.	Struktur molekul RhB.....	15
Gambar 3.5.	Jalur reaksi oksidasi RhB (Moutusi dan Bhattachatyya, 2014)	16
Gambar 4.1.	Sel voltammetri berbasis 3 elektroda.	17
Gambar 4.2.	Voltammogram siklik suatu analit.	19
Gambar 4.3.	Proses diffuse reflectance (Khoshhesab, 2012).	20
Gambar 4.4.	Proses pengukuran XRD pada sampel.....	21
Gambar 4.5.	Spektrum FTIR polivinil klorida (Harvey, 2000)....	22
Gambar 5.1.	Diagram Alur Preparasi dan Pengujian.....	25
Gambar 5.2.	Mekanisme pembentukan nanotube selama anodizing (Regonini dkk, 2013).	32
Gambar 5.3.	Pola difraktogram plat Ti, TiO ₂ /Ti, dan La ₂ O ₃ doped TiO ₂ /Ti.....	35
Gambar 5.4.	Spektrum IR TiO ₂ /Ti dan La ₂ O ₃ doped TiO ₂ /Ti nanotube	36

Gambar 5.5.	Pengaruh doping La ³⁺ terhadap absorbansi fotokatalis.....	37
Gambar 5.6.	Analisis SEM tampak atas Elektroda kerja TiO ₂ /Ti nanotube: (A) perbesaran 30000 kali, (B) perbesaran 50000 kali dan elektroda kerja La ₂ O ₃ doped TiO ₂ /Ti nanotube: (C) perbesaran 30000 kali, (D) perbesaran 50000 kali.....	39
Gambar 5.7.	Analisis SEM penampang samping Elektroda kerja TiO ₂ /Ti nanotube: (A) perbesaran 20000 kali, (B) perbesaran 40000 kali dan elektroda kerja La ₂ O ₃ doped TiO ₂ /Ti nanotube: (C) perbesaran 20000 kali, (D) perbesaran 40000 kali.	40
Gambar 5.8.	Spektrum EDS Elektroda kerja: (A) TiO ₂ /Ti nanotube, dan (B) La ₂ O ₃ doped TiO ₂ /Ti nanotube.....	41
Gambar 5.9.	Voltammogram siklik sistem Fe(CN) ₆ ³⁻ /Fe(CN) ₆ ⁴⁻ menggunakan elektroda pembanding Ag/AgCl ...	43
Gambar 5.10.	Voltammogram siklik sistem Fe(CN) ₆ ³⁻ /Fe(CN) ₆ ⁴⁻ menggunakan elektroda kerja TiO ₂ /Ti nanotube.....	44
Gambar 5.11.	Variasi laju pindai elektroda kerja TiO ₂ /Ti nanotube Elektrolit pendukung: (A) NaCl 0,1 M, (B) NaClO ₄ 0,1 M, dan (C) Na ₂ SO ₄ 0,1 M. Hubungan arus anodik dan katodik terhadap akar laju pindai ($v^{1/2}$): (D) NaCl 0,1 M, (E) NaClO ₄ 0,1 M, dan (F) Na ₂ SO ₄ 0,1 M.....	46
Gambar 5.12.	Voltammogram siklik menggunakan elektroda kerja TiO ₂ /Ti nanotube : (A) Dalam larutan RhB 0,01 mM, (B) Dalam bufer fosfat 0,1 M.....	47
Gambar 5.13.	Voltammogram siklik variasi konsentrasi RhB dalam larutan bufer fosfat pH 4.....	48
Gambar 5.14.	Pengaruh waktu degradasi fotoelektrokatalitik menggunakan elektroda kerja TiO ₂ /Ti nanotube ..	50

- Gambar 5.15.** Pengaruh elektrolit pendukung terhadap degradasi RhB menggunakan elektroda kerja TiO₂/Ti nanotube51
- Gambar 5.16.** Pengaruh perbedaan metode degradasi RhB menggunakan elektroda kerja TiO₂/Ti nanotube...52
- Gambar 5.17.** Pengaruh doping ion La³⁺ terhadap aktivitas degradasi : (A) Perbandingan aktivitas degradasi elektroda kerja TiO₂/Ti dan La₂O₃ doped TiO₂/Ti nanotube, (B) Kinetika degradasi fotoelektrokatalitik RhB.....54
- Gambar 5.18.** Pengaruh waktu dan konsentrasi waktu doping ion La³⁺ terhadap aktivitas degradasi RhB : (A) Konsentrasi elektrolit pendukung La(NO₃)₃, (B) Waktu pada doping ion La³⁺.....56
- Gambar 5.19.** Pengaruh perbedaan metode degradasi RhB menggunakan elektroda kerja La₂O₃ doped TiO₂/Ti nanotube.....57
- Gambar 5.20.** Histogram uji kebolehulangan dan uji stabilitas elektroda kerja La₂O₃ doped TiO₂/Ti nanotube.....59

BAB 1

PENDAHULUAN

Pencemaran limbah organik seperti zat warna telah menjadi isu di bidang lingkungan selama bertahun-tahun. Molekul zat warna mempunyai struktur kompleks dan stabil terhadap cahaya, sehingga pengolahan secara konvensional (dekomposisi biokimia) sulit dikembangkan. Keberadaan zat warna di lingkungan perairan, tidak terlepas dari peranan industri tekstil yang terus mempergunakan zat warna. Industri tekstil dianggap sebagai sumber utama pencemaran lingkungan (Rahmatollah dkk, 2012). Diperkirakan lebih dari 100 ribu jenis zat warna tersedia secara komersial dan lebih dari 800 ribu ton diproduksi secara global setiap tahunnya (Bouasla dkk, 2010 dan Cuiping dkk, 2011).

Beberapa teknik pengolahan limbah zat warna seperti adsorpsi dengan karbon aktif, koagulasi dengan bahan kimia, oksidasi dengan metode Fenton dan hipoklorit telah digunakan sebagai usaha mengurangi pencemaran. Namun tingginya biaya operasional, waktu reaksi yang relatif lama, dan adanya peluang menciptakan bahan pencemar baru, menjadi penghambat dalam pengembangan metode ini (Aleboyeh dkk, 2003). Selain itu, pengolahan dengan adsorpsi karbon aktif kurang efektif untuk degradasi zat warna disebabkan oleh kelarutan dalam air yang tinggi serta memiliki berat molekul rendah. Proses lain seperti koagulasi hanya mentransfer polutan dari air limbah ke media lain sehingga menghasilkan endapan atau lumpur dan menyebabkan masalah baru (Abbas dkk, 2011).

Pengembangan metode untuk menanggulangi pencemaran air limbah terus dikembangkan. Di antara metode yang ada, proses

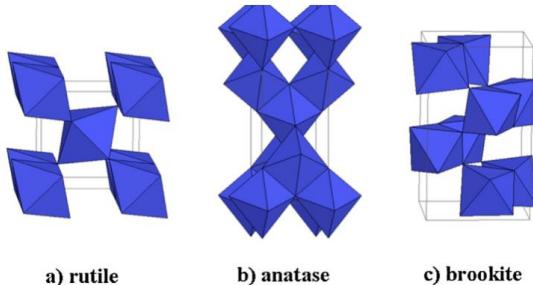
BAB

2

SINTESIS TiO₂ NANOTUBE

2.1. Titanium Dioksida (TiO₂) Nanotube

Titanium dioksida (TiO₂) memiliki tiga struktur kristal, yaitu rutile (tetragonal), anatase (tetragonal), brookite (ortorombik). TiO₂ anatase lebih fotoaktif dari pada jenis rutile, disebabkan luas permukaan anatase lebih besar. Struktur kristal TiO₂ dapat dilihat pada **Gambar 2.1**.



Gambar 2.1. Struktur kristal TiO₂ (Joseph, 2013).

Aplikasi yang luas sedang dikembangkan untuk nanomaterial TiO₂. TiO₂ banyak dimanfaatkan sebagai pigmen pemutih pada beberapa produk seperti cat, pelapis, kertas, makanan, dan kosmetik. Dalam bidang sains, TiO₂ banyak dikembangkan sebagai sensor dan biosensor elektrokimia (Qiu dkk, 2011). TiO₂ banyak digunakan dalam bidang lingkungan seperti sel surya, degradasi fotokatalitik, dan fotoelektrokatalitik. Penggunaan sebagai material fotokatalis disebabkan kekuatan oksidasi yang besar dari *hole* (h^+), biaya

BAB

3

MEKANISME FOTOELEKTROKATALITIK TiO_2 & DEGRADASI SENYAWA ORGANIK

3.1. Mekanisme Fotoelektrokatalitik TiO_2 Nanotube

Proses fotokatalisis dapat diaplikasikan dalam pemulihan lingkungan dengan pemanfaatan ultraviolet atau cahaya tampak. Reaksi fotokatalitik dipengaruhi oleh sinar dan katalis secara bersamaan. Fotokatalitik dibagi menjadi dua yaitu fotokatalitik homogen dan fotokatalitik heterogen. Fotokatalitik homogen adalah proses katalitik dengan bantuan zat pengoksidasi seperti ozon dan hidrogen peroksida. Fotokatalitik heterogen dilakukan dengan bantuan semikonduktor yang diiradiasi dengan cahaya UV.

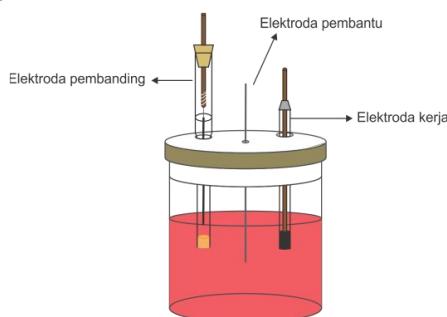
Sifat karakteristik dari material semikonduktor yaitu adanya pemisahan dua pita energi oleh energi *bandgap* (E_g). Pita valensi (VB) yang berada pada tingkat energi terendah sepenuhnya ditempati elektron, dan pita konduksi (CB) yang berada pada tingkat energi tertinggi sepenuhnya tidak ditempati elektron. Untuk menjadikannya konduktif, biasanya memerlukan bantuan cahaya untuk proses eksitasi. Ketika permukaan semikonduktor (TiO_2) disinari cahaya dan menyerap energi sebesar atau lebih besar dari energi celahnya ($h\nu \geq E_g$), *electron* (e^-) pada VB akan tereksitasi ke CB dengan meninggalkan lubang positif/*hole* (h^+). Peristiwa ini merupakan awal dari proses fotokatalitik. *Hole* pada pita valensi (h_{vb}^+) dapat bertindak sebagai oksidator yang cukup kuat dan dapat bergabung dengan *electron* pada pita konduksi (e_{cb}^-) sambil melepaskan panas. Apabila di dalam sistem terdapat substrat (senyawa organik) yang dapat dioksidasi,

BAB 4

KARAKTERISASI TiO₂ NANOTUBE

4.1. Voltammetri Siklik

Voltammetri merupakan metode elektroanalisis yang didasarkan pada pengukuran arus listrik sebagai fungsi perubahan potensial. Sel voltammetri terdiri dari 3 sistem elektroda, yaitu elektroda kerja (WE), elektroda pembanding (RE), dan elektroda pembantu (AE). Elektroda kerja merupakan elektroda yang nilai potensialnya berubah-ubah dan berfungsi sebagai tempat terjadinya reaksi oksidasi reduksi. Elektroda pembanding merupakan elektroda yang nilai potensialnya tidak berubah, sehingga dengan demikian nilai potensial suatu analit dapat diketahui. Elektroda pembantu merupakan suatu elektroda *inert* yang berfungsi membantu mengalirkan arus dan mencegah terjadinya elektrolisis pada elektroda pembanding (Wang, 2000). Sel voltammetri dengan sistem tiga elektroda dapat dilihat pada Gambar 4.1.



Gambar 4.1. Sel voltammetri berbasis 3 elektroda.

BAB

5

TAHAP PREPARASI & HASIL FOTODEGRADASI

5.1. Tahap Preparasi

5.2.1. Peralatan dan Bahan

Peralatan yang digunakan dalam penelitian ini antara lain pipet ukur, pipet volume, gelas kimia, pengaduk magnet, spatula, neraca analitik, Lampu UV Himawari YZ10RR26 UV rays 10 Watt (buatan Japan), *furnace* (Vulcan D-130), DC-power supply (GW Instek GPS 30300), XRD (Philips : Cu K α radiation, $\lambda = 0,154$ nm), SEM-EDS (JEOL-JSM-6510LV), IRprestige-21 *fourier transform infrared spectrophotometer* Shimadzu, eDAC Potentiostat, UV-Vis DRS (Thermo scientific evolution 220), UV-Visible Spectrophotometer (Agilent 8453).

Bahan-bahan yang digunakan dalam penelitian ini adalah plat Ti 99,80% ketebalan 1 mm, buatan Shanxi Yuanlian Rare Metal Ltd, China, padatan NH₄F (*p.a*), larutan gliserol 87% (*p.a*), padatan La(NO₃)₃.6H₂O (*p.a*), padatan Na₂SO₄ (*p.a*), padatan NaCl (*p.a*), padatan KNO₃ (*p.a*), padatan NaClO₄ (*p.a*), Plat Cu 99%, metanol teknis, aseton teknis, padatan K₃[Fe(CN)₆] dan padatan K₄[Fe(CN)₆] (Sigma-Aldrich 99%), padatan rhodamin B (*p.a*), air destilasi, kawat Ag 99,95%, kawat Pt 99,70%.

DAFTAR PUSTAKA

- Abbas, M., Bakhshali, M., dan Robab, H., 2011, Kinetic study of degradation of Rhodamine B in the presence of hydrogen peroxide and some metal oxide, *Journal Chemical Engineering*, **168**, 1073-1078.
- Aleboyeh, A., Aleboyeh, H., dan Moussa, Y., 2003, Decolorisation of acid blue 74 by ultraviolet/H₂O₂, *Environmental Chemistry Letter*, **1**, 161-164.
- Bard, A.J. dan Faulkner, L.R., 2001, Electrochemical Methods : Fundamental and Applications, Second Edition, Jihn Willey and Sons, ISBN 0-471-04372-9.
- Bouasla, C., Samar, M.E., dan Ismail, F., 2010, Degradation of methyl violet 6B dye by the Fenton process, *Destilation*, **254**, 35-41.
- Carneiro, P.A., Osugi, M.E., Sene, J.J., Anderson, M.A., dan Zanoni, M.V.B., 2004, Evaluation of color removal and degradation of a reactive textile azo dye on nanoporous TiO₂ thin-film electrodes, *Electrochimica Acta*, **49(22-23)**, 3807-3820.
- Craig, A.G. dan Gopal, K.M., 2009, TiO₂ Nanotube Arrays : Synthesis, Properties, and Applications. Springer Dordrech Heidelberg London. New York.
- Cuiping, B., Xiong, X., Gong, W., Feng, D., Xian, M., Ge, Z., dan Xu, N., 2011, Removal of rhodamine B by ozone-based advanced oxidation process, *Desalination*, **278**, 84-90.
- Fang, T., Chao, Y., dan Lixia, L., 2012, Photoelectrocatalytic degradation of high COD dipretex pesticide by using TiO₂/Ni photo electrode, *Journal of Environmental Sciences*, **24**, 1149-1156.
- Ghaly, M.Y., Farah, J.Y., dan Fathy, A.M., 2007, Enhancement of decolorization rate and COD removal from dyes containing

of ZnO nanorods embedded in highly ordered TiO₂ nanotube arrays electrode for azo dye degradation, *Journal of Hazardous Materials*, **158**, 517-522.

Zhuo, W.C., Li Feng., Jian-Meng Chen., Jian-Ming Yu., dan Yi-Feng Jiang., 2013, Photocatalytic conversion of gaseous ethylbenzene on lanthanum-doped titanium dioxide nanotubes, *Journal of Hazardous Materials*, **254-255**, 354-363

TENTANG PENULIS



Zul Arham, Lulus S1 di Jurusan Kimia FMIPA-UHO tahun 2010, lulus S2 di Program Pascasarjana Kimia-FMIPA Bidang Kimia Analitik, Institut Teknologi Bandung (ITB) tahun 2015. Sebelum melanjutkan studi Magister, bekerja sebagai staf Dewan Pendidikan Tinggi (DPT) Kemendikbud tahun 2011-2012. Selama menempuh kuliah pascasarjana, aktif membimbing praktikum diantaranya Kimia Analitik Dasar dan Analisis Elektrometri. Saat ini

adalah dosen tetap Program Studi Pendidikan IPA Fakultas Tarbiyah dan Ilmu Keguruan, Institut Agama Islam Negeri (IAIN) Kendari. Mengampu mata kuliah Analisis Senyawa Kimia dan Kimia Lingkungan. Aktif menulis artikel di Jurnal Internasional Bereputasi Scopus dan *Web of Science* (WoS). Sampai saat ini, 24 jurnal terindeks Scopus telah dipublikasi dengan perolehan H-index Scopus = 7. Selain itu, aktif membimbing mahasiswa untuk persiapan kompetisi tingkat nasional, seperti Olimpiade Agama, Sains dan Riset (OASE-PTKI).