

DEGRADASI FOTOELEKTROKATALITIK PADA *POTASSIUM HYDROGEN PHTALATE*

M. Nurdin

Jurusan Kimia, FMIPA - Universitas Haluoleo Kendari

ABSTRAK

DEGRADASI FOTOELEKTROKATALITIK PADA *POTASSIUM HYDROGEN PHTALATE*. Metode cepat penentuan degradasi senyawa organik berbasis sistem nano-fotoelektrokatalitik telah diusulkan. Dengan metode ini, proses degradasi dari bahan organik terlarut dalam sampel air diukur langsung secara kuantitatif dari transfer elektron pada elektroda lapis TiO₂ nanopartikel. Fotokatalis dengan ukuran nano ini menghasilkan matriks katalis dengan ukuran permukaan yang luas. Dalam perkembangan preparasi fotokatalisis, ukuran nano dapat diperoleh dengan kontrol laju hidrolisis prekursor titanium organik (seperti Titanium Tetra Iso Propoksida, TTIP). Setelah proses *coating* serta pemanasan pada suhu tertentu, dilakukan uji fotokatalisis menggunakan reaktor yang didesain khusus untuk fotoelektrokatalitik. Pada penelitian kali ini dilakukan uji degradasi terhadap Potassium Hydrogen Phtalate (KHP) dengan menunjukkan hasil ujicoba yang membuktikan bahwa sistem yang didesain dapat bekerja dengan baik.

Kata kunci: KHP, nanofotoelektrokatalitik, transfer elektron, nanopartikel

ABSTRACT

Rapid methode for the determination of organic compound degradation based on nanophotoelectrocatalytic system was proposed. With this new method, the extend of degradation of dissolved organic matter in a water sample is measured simply by directly quantifying the extent of electron transfer at TiO₂ nanoporous film electrode. This nanophotocatalyst gives a large surface of matrix area. In the development of photocatalyst preparation, nano size can be obtained by direct control of the hydrolysis rate of precursor Titanium Tetra Isopropoxide. After coating and sintering process, photoelectrocatalytic experiment was carried out by using Potassium Hydrogen Phtalate (KHP) as a sample in the special reactor design for photoelectrocatalytic system and experimentally validated.

Key words: KHP, nanophotoelectrocatalytic, electron transfer, nanoparticle.

PENDAHULUAN

Semikonduktor titanium dioksida (TiO₂) digunakan secara luas sebagai fotokatalis, karena bersifat inert secara kimia maupun biologi, non toksik, dan tidak mahal. Pada perkembangan penelitian awal, TiO₂ digunakan sebagai fotokatalisis dalam sistem suspensi. Pada saat ini penggunaan TiO₂ sebagai fotokatalisis banyak dilakukan dalam bentuk lapisan tipis, yaitu dengan mengimobilisasikan TiO₂ pada bermacam-macam material pendukung, di antaranya fiber, gelas silika, dan pelat titanium[1-3]. TiO₂ terilluminasi adalah satu diantara oksidan yang paling kuat oleh karena tingginya potensial oksidasi dari *holes* yang terbentuk pada pita valensi oleh fotoeksitasi. Keaktifan fotokatalisis yang dimiliki, sifat kimia dan stabilitas fotokimia, dan kemampuan oksidasi yang sangat tinggi, TiO₂ menjadi pilihan dari para peneliti untuk mengembangkan berbagai metode yang didasarkan pada fotokatalisis seperti pemurnian/sterilisasi dan pengolahan limbah cair[4-7].

Sejumlah catatan riset dalam bidang fotokatalisis telah dilaporkan, dan banyak aspek fundamental yang dilibatkan dalam proses oksidasi fotokatalisis masih menyisakan ketidakjelasan. Pada saat ini, kebanyakan artikel penelitian yang dipublikasikan pada bidang fotokatalisis ini berfokus pada studi sifat fotokatalisis dari satu atau lebih tipe senyawa organik. Sifat fotokatalisis dari senyawa yang berbeda juga telah dipelajari, tetapi sering dalam kondisi berbeda dengan metode yang berbeda. Hal ini membuat sangat sulit untuk menggambarkan kesimpulan informasi dari laporan yang dapat digunakan sebagai petunjuk umum untuk meningkatkan kinerja dari sistem fotokatalisis yang ada atau untuk mengembangkan sistem fotokatalisis baru disebabkan oleh karena tidak dapat dibandingkan dari data yang dilaporkan[8-12]. Hal ini khususnya betul pada studi yang dilakukan pada sistem suspensi/*slurry* TiO₂, dimana kompleksitas yang dilibatkan membuatnya tidak memungkinkan untuk

mengontrol percobaan di bawah kondisi yang diharapkan. Situasi ini dapat ditandai pada kurangnya metodologi penelitian yang tersedia[13-17].

Pada saat ini, tidak ada tersedia metodologi sistematis yang dapat digunakan untuk mengevaluasi secara objektif kinerja dari fotokatalis untuk aplikasi tertentu. Sehingga untuk melanjutkan tulisan terdahulu tentang sintesis dan karakterisasi nanopartikel TiO₂, maka pada penelitian ini dikaji tentang kinerja elektroda lapis tipis nanopartikel TiO₂ yang digunakan untuk penentuan degradasi dari senyawa organik potassium hidrogen phtalate (KHP).

METODE PENELITIAN

Material dan Bahan Kimia

Kuvert kuarsa dan ITO yang terlapis dengan TiO₂ nanopartikel digunakan sebagai sel fotoelektrokimia. Titanium isopropoksida (97%, Aldrich). Potassium Hydrogen Phtalate/KHP (Merck, 98%) HNO₃.pa. Semua larutan dipreparasi dengan air yang dideionisasi berkemurnian tinggi (aquabides).

Sintesis Koloid TiO₂ dan Prosedur Immobilisasi

Tipe prosedur sintesis TiO₂ koloid adalah sama dengan yang digunakan oleh Gratzel[6] dan Jiang[9]. Campuran dari 15mL titanium isopropoksida ditambahkan secara perlahan pada temperature kamar ke dalam 150mL 0,1M larutan asam nitrat dengan mengaduk rata. Hidrolisis ion titanium terjadi secara cepat, membentuk *nonstoichiometric* titanium oksida dan hidroksida *slurry* (serbuk). Setelah hidrolisis, dipanaskan hingga 80°C dan diaduk selama 3 x 24jam.

Untuk memperoleh kristalinitas yang lebih baik dari nano-partikel, koloid tersebut diperlakukan secara hidrotermal dalam autoklaf pada 200°C selama 12jam. Selama peng-autoklafan proses sedimentasi terjadi, dan setelah proses autoklaf partikel tersebut di redispersi dengan cara sonikasi. Koloid yang diperoleh digunakan untuk preparasi elektroda lapisan nanoporous TiO₂.

ITO glass digunakan sebagai substrat untuk immobilisasi partikel TiO₂. Untuk memperoleh permukaan yang bersih, ITO glass dicuci dengan detergen, air, kloroform, dan etanol. Dengan tujuan menghindari dissolusi asam dari lapisan yang terbentuk, waktu pencucian dijaga kurang dari 30 dtk. Konduktan dari substrat diukur sebelumnya dan setelah perlakuan untuk meyakinkan tidak ada perubahan konduktivitas yang diamati selama pengukuran. Setelah pra perlakuan, ITO glass di *dip-coating* dengan larutan koloid dan dikeringkan pada udara bebas. ITO yang terlapis selanjutnya dikalsinasi di dalam *muffle furnace* pada suhu 450°C selama 2 jam. Selanjutnya elektroda ini siap digunakan.

Peralatan dan Metode

Semua eksperimen fotoelektrokimia dilakukan pada 23°C dalam tiga-elektroda sel elektrokimia. Elektroda lapisan TiO₂ digunakan sebagai *working electrode*. Elektroda Ag/AgCl jenuh dan *platinum mesh* digunakan sebagai *reference* dan *counter electrode*. NaNO₃ 0,1M digunakan sebagai *supporting electrolyte*. *Voltammograph* (Versa Stat II Applied Princeton Instrumen) digunakan untuk aplikasi bias potensial dalam pengukuran *photocurrent steady state* dan *linear potential sweep experiments*. Sinyal arus dan potensial dicatat menggunakan komputer (*Power Suite*) coupled ke komputer *interface*. Illuminasi dilakukan menggunakan 10 x 4W UV light "Gold Star" sebagai sumber cahaya lampu.

HASIL DAN PEMBAHASAN

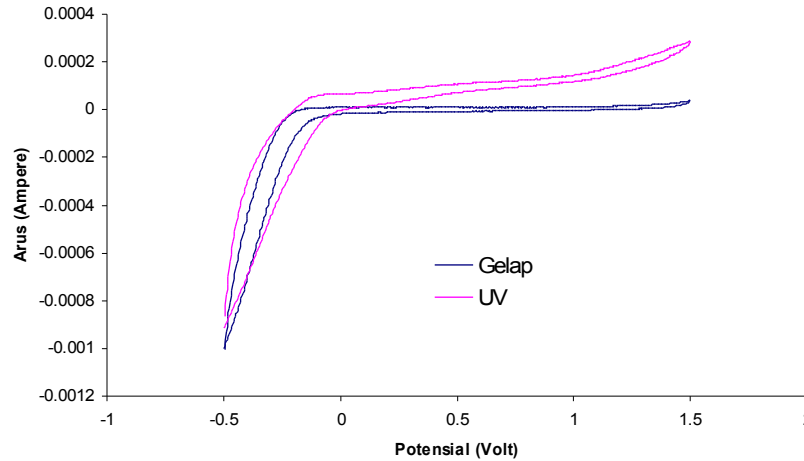
Pengukuran KHP

Fundamental dari fotoelektrokimia dan fotokatalis heterogeneous pada semi konduktor telah didokumentasikan dengan baik[1,6-9]. Studi ekstensif dari proses-proses oksidasi fotokatalitik pada permukaan TiO₂ untuk aplikasi yang bervariasi juga telah dilaporkan[5,18-20]. Pada studi ini, dilakukan pendekatan yang unik, dimana sinyal arus dari sampel dapat diukur pada elektroda TiO₂ semikonduktor nanopartikel melalui proses degradasi oksidasi fotoelektrokimia[9]. Dengan metode baru ini, secara sederhana degradasi bahan organik diukur dengan mengkuantifikasi langsung dari transfer elektron pada elektroda lapisan TiO₂ nanopartikel selama proses oksidasi fotoelektrokatalitik.

Respon antara arus dan potensial pada KHP

Photocurrent, yaitu perbedaan antara arus yang diamati selama irradiasi dengan sinar UV dan yang diamati dalam keadaan gelap, yaitu dengan mengukur kecepatan dari muatan yang melintasi antara muka semikonduktor/elektrolit dan selanjutnya dapat diambil sebagai pengukuran dari

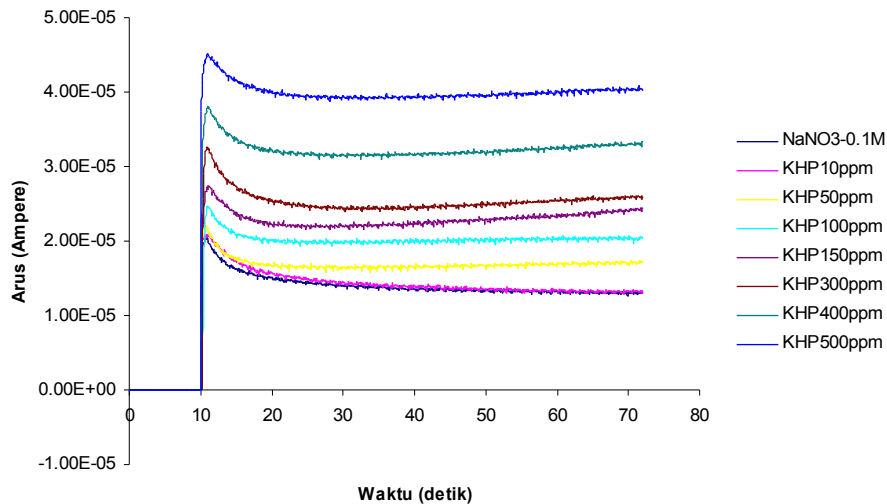
kecepatan pembentukan OH° pada antarmuka. Sehingga *photocurrent* dari elektroda sol-gel TiO_2 sebagai fungsi dari *applied potential* yang diukur dan dipresentasikan sebagaimana Gambar 1.



Gambar 1. Respon antara arus dan potensial dari lapisan tipis TiO_2 Sol-gel

Pembangkitan sinyal analisis KHP

Ketika TiO_2 menyerap sinar, elektron semikonduktor dipromosikan ke pita konduksi (e_{cb^-}), dan *hole* ditinggalkan pada pita valensi (h_{vb^+}). Ditinjau dari posisinya mereka sangat dekat dengan lainnya sebagaimana disebut pasangan *electron-hole*, dan mereka dengan mudah mengalami rekombinasi. Pada antarmuka *bulk* semikonduktor/elektrolit, medan listrik yang diberikan memisahkan posisi pasangan *electron/hole*. Pada permukaan TiO_2 nanopartikel sistem *slurry* fotokatalitik nanopartikel TiO_2 , elektron tersebut terperangkap oleh group permukaan tetapi dari segi posisinya masih sangat dekat dengan yang lainnya[13]. Sebagai hasil sistem seperti ini, efisiensi dari foton adalah lebih rendah tergantung pada kinetika reaksi permukaan. Untuk degradasi senyawa organik secara fotokatalitik dalam air pada sistem *slurry*, akseptor elektron, seperti oksigen, diperlukan untuk menghilangkan fotoelektron. Reaksi oksidasi dari senyawa organik oleh *photohole* yang ditangkap permukaan dan reaksi reduksi dari akseptor elektron terjadi pada partikel yang sama. Perlambatan dari proses akan menyebabkan pembentukan hubungan arus dan muatan yang memfasilitasi rekombinasi dari *photoelectron* dan *photoholes*[18].



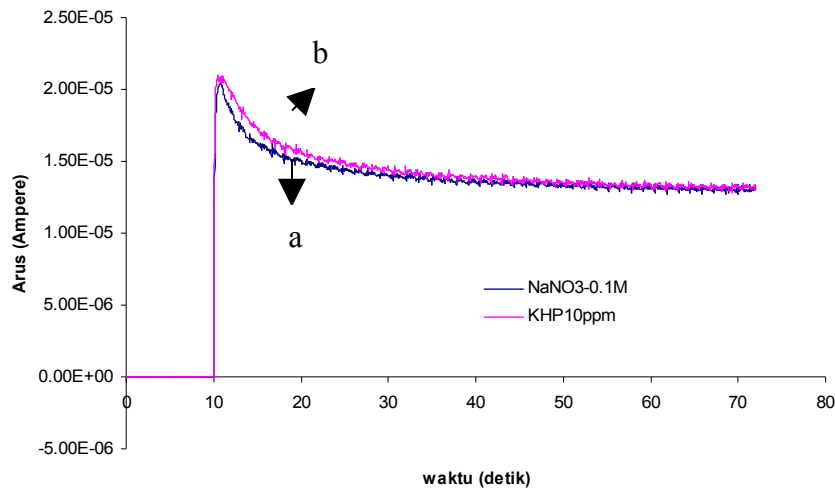
Gambar 2. Profile respon arus dan waktu pada variasi konsentrasi KHP dari lapisan tipis TiO₂ Sol-gel

Gambar 2 menunjukkan sinyal analisis dari elektroda lapisan tipis TiO₂ Sol-gel yang memberikan tingginya arus terhadap waktu pada konsentrasi KHP yang berbeda. Secara termodinamik senyawa organik dan air dapat dioksidasi oleh *photohole* (agen pengoksidasi yang sangat kuat (+3,1V) yang siap mengantarkan ke penangkapan elektron dari spesies yang diserap ke semikonduktor padat) yang ditangkap oleh permukaan. Tetapi biasanya senyawa organik dioksidasi lebih awal, yang mengantarkan ke mineralisasi dari sejumlah senyawa organik.

Pada pendekatan ini, TiO₂ nanopartikel diimmobilisasi ke dalam substrat yang menghantar, membentuk elektroda berlapis TiO₂ nanoporous. Elektroda tersebut memiliki luas permukaan yang besar dan sifat dari TiO₂ fotokatalis nanopartikel, yang memfasilitasi oksidasi fotokatalitik dari senyawa organik yang melebihi oksidasi air. Elektroda berlapis TiO₂ nanopartikel ini digunakan sebagai elektroda kerja dalam lapis tipis sel fotoelektrokimia berelektroda tiga. Fotoelektron dihasilkan dari oksidasi senyawa organik yang ditangkap dalam proses elektrokimia. Dengan menerapkan potensial bias positif (+0,1Volt) ke elektroda kerja, oksidasi fotokatalitik dari senyawa organik dan air berlangsung pada elektroda kerja. Fotoelektron didorong melewati sirkuit eksternal dan elektroda bantu, tempat terjadinya reduksi dari air atau oksigen. *Photocurrent* atau muatan diamati dan memberi pengukuran langsung dari oksidasi senyawa organik, yang digunakan sebagai sinyal analitik.

Pengukuran Sinyal Analitik

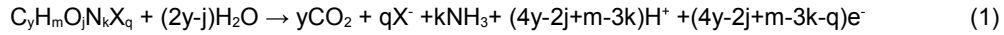
Gambar 3 menunjukkan satu set tipe *profil photocurrent-waktu* yang diperoleh selama degradasi KHP pada lapisan tipis sel fotoelektrokimia. Di bawah potensial konstan yang diberikan yaitu +0,1V, ketika lampu tidak menyala, arus sisa (arus gelap) kira-kira mendekati nol. Ketika di iluminasi, arus meningkat dengan cepat sebelum terjadi degradasi masuk pada posisi nilai yang stabil untuk blanko dan larutan sampel. Untuk blanko (kurva a/bagian bawah) *photocurrent* yang dihasilkan murni dari oksidasi air, sementara *photocurrent* yang diamati dari larutan sampel mengandung senyawa organik (kurva b/kurva bagian atas) terdiri dari dua komponen arus, satu dari oksidasi fotoelektrokatalitik dari senyawa organik dan yang lain dari oksidasi air, yang sama dengan *photocurrent* blanko. Ketika semua bahan organik dalam sampel dikonsumsi, *photocurrent* dari larutan sampel drop ke tingkat yang sama dengan blanko.



Gambar 3. Profile respon arus dan waktu dari lapisan tipis TiO₂ Sol-gel. (a= KHP 10ppm dalam NaNO₃ 0,1M; b= NaNO₃ 0,1M)

Untuk periode waktu yang diberikan, muatan yang lewat untuk blanko dan larutan sampel dapat diperoleh dengan integrasi dari *photocurrent* dengan waktu. Muatan Q berasal dari oksidasi organik dapat diperoleh dengan memperkurangkan muatan blanko dari muatan sampel, yang ditunjukkan sebagai *area yang kosong* (perbedaan kurva a dan kurva b) pada Gambar 3.

Oleh karena kemampuan oksidasi yang kuat dari *photohole*, oksidasi fotokatalitik dari senyawa organik pada elektroda TiO₂ mengantarkan oksidasi stoikiometri (degradasi) dari senyawa organik seperti berikut:



Dimana N dan X sebagai atom Nitrogen dan atom Halogen. Jumlah atom karbon, hidrogen, oksigen, nitrogen, dan halogen pada senyawa organik direpresentasikan sebagai y,m,j,k, dan q.

Untuk mengurangi waktu degradasi dan untuk memaksimalkan efisiensi degradasi, degradasi katalitik fotoelektrokimia dari bahan organik telah dilakukan dalam lapisan tipis sel fotoelektrokimia. Proses ini analog ke bulk elektrolisis dimana semua analit dielektrolisis, dan hukum Faraday dapat digunakan untuk mengkuantifikasi konsentrasi dengan mengukur muatan yang dilewatkan, jika muatan/arus yang dihasilkan adalah hasil dari degradasi fotoelektrokimia dari bahan organik yaitu:

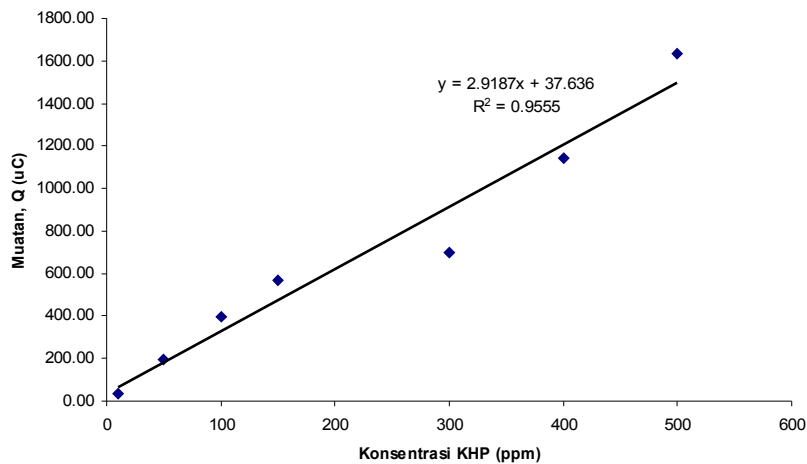
$$Q = \int I dt = nFVC \quad (2)$$

Dimana n adalah jumlah elektron yang ditransfer selama degradasi fotoelektrokatalitik, yang setara $4y-2j + m-3k-q$ (lihat persamaan 1); I adalah photocurrent dari oksidasi senyawa organik; F adalah konstanta Faraday; V dan C adalah masing-masing volume sampel dan konsentrasi dari senyawa organik.

Muatan Q adalah pengukuran langsung dari jumlah total elektron yang ditransfer yang dihasilkan dari degradasi sempurna dari semua senyawa organik dalam sampel.

Operasional Prinsip Analisis

Untuk memvalidasi metodologi yang diusulkan, senyawa organik KHP sebagai salah satu bahan standar pencemaran air yang cukup kritis telah dipelajari. Hubungan antara muatan (Q) dan konsentrasi dari KHP ditampilkan pada Gambar 4. Hal ini dapat dilihat bahwa senyawa organik KHP yang diteliti, muatan yang diperoleh adalah proporsional secara langsung ke konsentrasi. Slope dan kurva diperoleh proporsional langsung ke jumlah elektron yang ditransfer ke senyawa organik yang teroksidasi secara penuh selama degradasi oksidatif. Bukti ini membenarkan persamaan hukum Faraday yaitu $Q = \int I dt = nFVC$ untuk tipe proses degradasi fotoelektrokatalitik.



Gambar 4. Plot antara muatan dan variasi konsentrasi KHP dari lapisan tipis TiO₂ Sol-gel

KESIMPULAN

Prinsip analisis fotoelektrokimia yang baru telah diusulkan dan terbukti secara eksperimental. Pengembangan metode ini juga telah sukses diterapkan untuk menentukan secara kuantitatif. Penentuan ini didasarkan pada jumlah transfer elektron yang diukur dan dihitung masing-masing dengan arus yang diperoleh. Selanjutnya dikonversi dalam rumus Faraday sebagai nilai muatan Q yaitu

$$Q = \int I dt = nFVC.$$

Metode ini pada penerapannya hanya sekitar 1 menit untuk menyelesaikan assay dan menggunakan reagen yang sangat sedikit (hanya elektrolit). Pada prinsipnya metode ini mengukur akurasi dan efisiensi oksidasi yang tinggi dari pengukuran muatan. Kemampuan metode ini menunjukkan terbebas dari efek matriks dan sangat efektif. Sistem fotoelektrokimia yang didesain ini mampu mengoksidasi dengan baik senyawa organik KHP sebagai sample yang diujikan.

UCAPAN TERIMA KASIH

Penulis mengucapkan terima kasih kepada Dr. Jarnuzi Gunlazuardi (Departemen Kimia-UI), atas diskusinya. Dirjen Dikti melalui DP2M sebagai penyandang dana riset ini.

DAFTAR PUSTAKA

1. Kim, Y.C., Sasaki, S., Yano, K., Ikebukuro, K., Kazuhito Hashimoto, and Isao Karube, I. (2000). Relationship between Theoretical Oxygen Demand and Photocatalytic Chemical Oxygen Demand for Specific Classes of Organic Chemicals. *Analyst* 125: 1915-1918.
2. Kim, Y.C., Sasaki, S., Yano, K., Ikebukuro, K., Hashimoto, K., and Karube, I. (2002). A Flow Method with Photocatalytic Oxidation of Dissolved Organic Matter Using a Solid-Phase (TiO₂) Reactor Followed by Amperometric Detection of Consumed Oxygen. *Anal. Chem* 74: 3858-3864.
3. Linsebigler, A.L., Lu, G., and Yates, Jr, J.T. (1995). Photocatalysis on TiO₂ Surfaces: Principles, Mechanisms, and Selected Results. *Chem. Rev*, 95: 735-758.
4. Fujisima, A., Rao, T.N, and Tryk, D.A., (2000), Titanium Dioxide Photocatalysis, *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochem. Rev.*, 1,
5. Gunlazuardi, J and Lindu, W.A. (2005). Photocatalytic Degradation of Pentachlorophenol in aqueous Solution Employing Immobilized TiO₂ Supported on Titanium Metal. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 173: 51-55
6. Hagfeldt, A, and Gratzel, M. (1995). Light-Induced Redox Reactions in Nanocrystalline Systems. *Chem. Rev.* 95: 49-68.
7. Harper, J.C., Christensen, P.A., Egerton, T.A., & Scott, K., (2000), Mass Transport Characterization of a Novel Gas Sparged Photoelectrochemical Reactor, *J. App. Electrochem.*, 31, 267-273.
8. Harper, J.C., Christensen, P.A., Egerton, T.A, Curtis, T.P., Gunlazuardi, J. (2001). Effect of Catalyst Type on the Kinetics of the Photoelectrochemical Disinfection of Water Inoculated with E.coli. *Journal of Applied Electrochemistry* 31: 623-628.
9. Jiang, D., Zhao, H., Zhang, S, and John, R. (2003). Characterization of Photoelectrocatalytic Processes at Nanoporous TiO₂ Film Electrodes: Photocatalytic Oxidation of Glucose. *J. Phys. Chem. B.* 107: 12774-12780.
10. Mc Murray, T.A., Byrne, J.A., Dunlop, P.S.M., Winkelman, J.G.M., Eggins, B.R., & Mc Adams, E.T., (2004), Intrinsic Kinetics of Photocatalytic Oxidation of Formic Acid and Oxalic Acid on Immobilised TiO₂ Films, *App. Catal. A: General*, 262, 105-110.
11. Wang, Y., Pillay, D., and Hwang, G.S. (2004). Dynamics of Oxygen Species on reduced TiO₂ (110) rutile. *Physical Review B.* 70: 193410:1-4.
12. Zhang, Z., Anderson, W.A., & Moo-Young, M., (2004), Experimental Analysis of a corrugated Plate Photocatalytic Reactor, *Chem. Engin. J.*, 99, 145-152.
13. Zhao, H., Jiang, D., Zhang, S., Catterall Kylie, and John, R. (2004). Development of Direct Photoelectrochemical Method for Determination of Chemical Oxygen Demand. *Anal. Chem.* 76: 155-160.
14. Pera-Titus, M., Garcia-Molina, V., Banos, M.A., Gimenez, J., and Esplugas, S., (2004), Degradation of Chlorophenol by Means of Advance Oxidation Processes: a General Review, *App. Cat. B: Environmental*, 47, 219-256.
15. Elangovan, E., and Ramamurthi, K. (2003). Effect of Substrate Temperatur on Electrical and Optical Properties of Spray Deposited SnO₂:Sb Thin Films. *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials.* Vol.5, No. 2. June: 415-420.

16. Dingwang, C., Fengmei, L., & Ray, A.K., (2001), External and Internal Mass Transfer Effect on Photocatalytic Degradation, *Cat. Today*, 66, 475-485.
17. Dijkstra, M.F.J., Ponneman, H.J., Wilkenman, J.G.M., Kelly, J.J., & Beenackers, A.A.C.M., (2002), Modeling The Photocatalytic Degradation of Formic Acid in A Reactor with Immobilized Catalyst, *Chem. Engin. Sci.*,57, 4895-4907.
18. Bahnemann, D.W., Kholuiskaya, S.N., Dillert, R., Kulak, A.I., Kokorin, A.I. (2002). Photodestruction of Dichloroacetic Acid Catalyzed by Nano-sized TiO₂ Particles. *Applied Catalysis B: Environmental* 36: 161-169.
19. Blount, M.C., Kim, D.H., and Falconer, J.L. (2001). Transparent Thin-Film TiO₂ Photocatalyst with High Activity. *Environ. Sci. Technol.*35: 2988-2994.
20. Chang, H.D., Wu, N.M., and Zhu, F., (2000). A Kinetic Model for Photocatalytic Degradation of Organic Contaminants in A Thin-Film TiO₂ Catalyst. *Wat.Res* 34(2): 407-416.