

## PENGARUH KONSENTRASI $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ TERHADAP KARAKTERISTIK $\text{TiO}_2$ HASIL SINTESIS DENGAN METODE SOL GEL

Siti Wardiyati<sup>1</sup>, Wisnu Ari Adi<sup>1</sup> dan Erwa Syahbani<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Pusat Sains dan Teknologi Bahan Maju (PSTBM)-BATAN  
Kawasan Puspiptek Serpong, Tangerang Selatan 15314

<sup>2</sup>Institut Pertanian Bogor (IPB)  
Kampus IPB, Darmaga Bogor (G Wing S) 16680  
E-mail : [siti-war@batan.go.id](mailto:siti-war@batan.go.id)

Diterima: 18 Maret 2015

Diperbaiki: 20 Mei 2015

Disetujui: 12 Juni 2015

### ABSTRAK

**PENGARUH KONSENTRASI  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  TERHADAP KARAKTERISTIK  $\text{TiO}_2$  HASIL SINTESIS DENGAN METODE SOL GEL.**  $\text{TiO}_2$  anatase telah berhasil disintesis dengan metode sol-gel menggunakan prekursor titanium klorida ( $\text{TiCl}_4$ ) dalam berbagai konsentrasi (2,0 M - 6,0 M)  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ . Penelitian ini bertujuan untuk mengetahui pengaruh konsentrasi garam  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  terhadap karakteristik  $\text{TiO}_2$  hasil sintesis, seperti ukuran partikel, luas permukaan, *band gap* dan kinerja fotokatalitik  $\text{TiO}_2$  terhadap degradasi *methylene blue*. Karakterisasi  $\text{TiO}_2$  hasil sintesis dilakukan dengan menggunakan alat *X-Ray Diffractometer (XRD)* untuk mengetahui fasa yang terbentuk, *Transmission Electron Microscope (TEM)* untuk menentukan ukuran partikel, *surface area analyzer* untuk mengukur luas permukaan, *UV-Visible Diffuse Reflectance Spectroscopy (UV-Vis DRS)* untuk menentukan nilai energi *gap*, dan *UV-Vis Lambda 25* untuk menentukan konsentrasi *methylene blue*. Hasil karakterisasi menunjukkan bahwa  $\text{TiO}_2$  hasil sintesis telah *terdoping* oleh atom N dan S, berbentuk kristalin dengan fasa *anatase*, ukuran partikel berkisar 5 nm hingga 15 nm, dan nilai energi *band gap* bervariasi dari 2,44 eV hingga 3,03 eV. Konsentrasi  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  optimum dicapai pada  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  4,0 M, dan pada konsentrasi tersebut  $\text{TiO}_2$  yang diperoleh dapat mendegradasi senyawa *methylene blue* 10 mg/L hingga 92 % dengan konsentrasi katalis 1 g/L.

**Kata kunci:**  $\text{TiO}_2$ , N,S-codoping, Degradasi, Energi *band gap*, Fotokatalitik

### ABSTRACT

**EFFECT OF CONCENTRATION  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  ON CHARACTERISTICS OF  $\text{TiO}_2$  SYNTHESIZED BY SOL GEL METHOD.**  $\text{TiO}_2$  anatase has been synthesized using titanium chloride ( $\text{TiCl}_4$ ) as precursor in the various concentrations of  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  (2.0 - 6.0 M) electrolyte solution by sol-gel method. This research aims to study the effect of salt concentration on the characteristics of the synthesized  $\text{TiO}_2$ , such as particle size, surface area, the band gap, and performance photocatalytic  $\text{TiO}_2$  against methylene blue. Characterization of  $\text{TiO}_2$  synthesis results were performed using an X-Ray Diffractometer (XRD) to determine the phase formed, Transmission Electron Microscope (TEM), and surface area analyzer to determine of surface area, UV-Visible Diffuse Reflectance Spectroscopic (UV-Vis DRS) to determine the value of the energy band gap, and UV-Vis Spectrophotometer Lambda25 to determine the concentration of methylene blue. Characterization data showed that  $\text{TiO}_2$  synthesized doped by atomic N and S, crystalline with anatase phase, the particle size ranges from 5-15 nm and the band gap energy values varied from 2.44 to 3.03 eV. The optimum condition is achieved at a concentration of  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  4.0 M, and under these conditions the resulting  $\text{TiO}_2$  can degrade methylene blue 10 mg/L up to 92% with concentration of catalyst is 1 g/L.

**Keywords:**  $\text{TiO}_2$ , N,S-codoping, Degradation, Energy band gap, Photocatalytic

## PENDAHULUAN

Titanium dioksida (TiO<sub>2</sub>) merupakan salah satu oksida yang banyak digunakan untuk aplikasi fotokatalitik karena biaya rendah dan aktifitasnya tinggi [1]. TiO<sub>2</sub> fasa *anatase* paling sering digunakan karena memiliki luas permukaan lebih besar serta ukuran partikel yang lebih kecil dibandingkan dengan fasa *rutile* [2]. Energi band gap TiO<sub>2</sub> *anatase* berkisar ± 3,2 eV, mempunyai daerah serapan pada panjang gelombang dibawah 400 nm, sehingga hanya menyerap sinar ultra violet [3]. Dengan kemajuan teknologi dopping, besarnya energi *band gap* TiO<sub>2</sub> *anatase* dapat diturunkan, dan serapan bergeser kearah sinar tampak sehingga proses fotokatalis dapat dilakukan dibawah sinar matahari.

Pendopingan bahan katalis semikonduktor TiO<sub>2</sub> pada umumnya bertujuan untuk memperlebar panjang gelombang serapan dari sinar ultraviolet ke sinar tampak. Metoda pendopingan bahan katalis TiO<sub>2</sub> pada umumnya dilakukan dengan menggunakan bahan metal (Cu, Co, Ni, Cr, Mn, Mo, Nb, V, Fe, Ru, Au, Ag, Pt [4,5]), non-metal (N, S, C, B, P, I, F) [4] dan pembentukan komposit [5]. Pendopingan N dan S ke bahan katalis TiO<sub>2</sub> dapat dilakukan dengan menggunakan bahan non metal seperti urea, thiourea dan senyawa lain yang mengandung N dan S [6,7,8]. Dengan keberhasilan sintesis TiO<sub>2</sub> *anatase* pada penelitian sebelumnya [9] dan metoda pendopingan unsur N dan S yang dapat dilakukan dengan menggunakan senyawa yang mengandung unsur N dan S [10,11], maka dalam penelitian ini akan dilakukan pendoppingan N dan S ke TiO<sub>2</sub> secara insitu menggunakan garam ammonium sulfat. Penambahan garam (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> pada konsentrasi tertentu akan terjadi proses pendoppingan TiO<sub>2</sub> oleh ion N dan S dari (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> [12,13] yang akan mempengaruhi besarnya energi *band gap*, persentase atom titanium, dan ukuran kristal. Sifat sifat tersebut berpengaruh terhadap kinerja TiO<sub>2</sub> yang dihasilkan. Seberapa pengaruh penambahan garam (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> terhadap sifat karakteristik dan kinerja TiO<sub>2</sub> yang dihasilkan akan dikaji pada penelitian ini.

Menurut peneliti sebelumnya untuk mendapatkan TiO<sub>2</sub> *anatase* yang terdoping oleh N dan S melalui proses kalsinasi [14]. Sedangkan pada penelitian ini tidak diperlukan proses kalsinasi, sehingga proses sintesis lebih singkat dan ekonomis. Penelitian ini bertujuan untuk mengetahui pengaruh konsentrasi garam (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> terhadap ukuran partikel, luas permukaan, nilai energi *band gap* dan kinerja fotokatalitik TiO<sub>2</sub> hasil sintesis terhadap *methylene blue*, serta konsentrasi optimum (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> dimana TiO<sub>2</sub> *anatase* yang dihasilkan mempunyai efektifitas fotokatalitik tinggi dibawah sinar matahari.

## METODE PERCOBAAN

### Bahan dan Alat

Bahan yang digunakan pada penelitian ini adalah Titanium tetrachlorida TiCl<sub>4</sub> (Aldrich) sebagai prekursor, garam NH<sub>4</sub>SO<sub>4</sub> (Merck), NaOH(Merck), NH<sub>4</sub>OH(Merck), H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>(Merck), *methylene blue*, dan air demin.

Peralatan karakterisasi yang digunakan adalah *X-Ray Diffractometer (XRD)*, *Transmission Electron Microscope (TEM)*, *Scanning Electron Microscope (SEM)*, *Energy Dispersive Spectroscopy (EDS)*, *Surface Area Analyzer (SAA)*, *UV-Visible Diffuse Reflectance Spectroscopic (UV-Vis DRS)*. Konsentrasi *methylene blue* ditentukan dengan alat spektrofotometer *UV-Vis Lambda25*.

### Cara Kerja

Sintesis TiO<sub>2</sub> secara sol-gel dengan parameter konsentrasi (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

Larutan (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> dengan berbagai konsentrasi (2 M, 4 M, 5 M dan 6 M) ditambahkan ke larutan TiCl<sub>4</sub> 3,0 M secara perlahan (tetes demi tetes), diaduk dan dipanaskan hingga suhu 70 °C dengan pengaduk *over head stirrer* pada kecepatan ± 300 rpm. Sesudah itu ditambahkan larutan NH<sub>4</sub>OH hingga pH netral, dan pengadukan dilanjutkan hingga 1 jam. Padatan yang terbentuk dipisahkan dan dicuci dengan air demin untuk menghilangkan ion khlor dan dibilas dengan ethanol untuk mengurangi kadar air yang terikat dan mengurangi aglomerasi. Padatan selanjutnya dikeringkan pada suhu 60 °C selama 48 jam.

Serbuk TiO<sub>2</sub> hasil sintesis dikarakterisasi dengan alat *X-Ray Diffraction (XRD)* untuk mengetahui fasa yang terbentuk, *Transmission Electron Microscopy (TEM)* untuk mengetahui ukuran dan morfologi partikel, *Surface Area Analyzer (SAA)* untuk mengetahui luas permukaan, *Scanning Electron Microscope-Energy Dispersive Spectroscopy (SEM-EDS)* untuk mengetahui untuk mengetahui persentase atom yang ada dalam TiO<sub>2</sub> hasil sintesis, dan *UV-Vis Diffuse Reflectance Spectroscopic (UV-Vis DRS)* untuk mengetahui nilai energi *band gap* TiO<sub>2</sub> hasil sintesis (berdasarkan absorbansi TiO<sub>2</sub> terukur). Besarnya *energy band gap* TiO<sub>2</sub> hasil sintesis ditentukan dari hasil pengukuran panjang gelombang serapan. Hubungan panjang gelombang terhadap energi gap ditunjukkan oleh Persamaan (1) [15];

$$E = h * C / \lambda \dots\dots\dots (1)$$

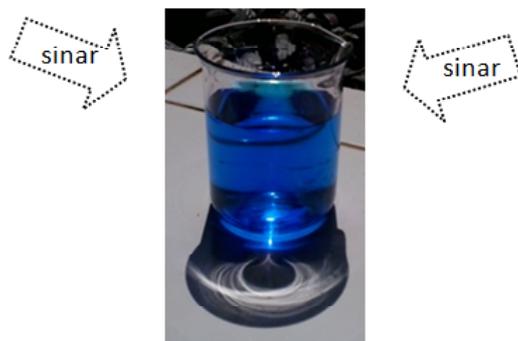
dimana :

- E = Energi gap
- h = Konstanta Plank 6,626 x 10<sup>-34</sup> joule detik
- C = Kecepatan cahaya 3,0 x 10<sup>8</sup> meter/detik
- λ = Panjang gelombang pada titik belokan kurva serapan

$$1 \text{ eV} = 1,6 \times 10^{-19} \text{ joule}$$

### Uji Fotokatalitik $\text{TiO}_2$ Hasil Sintesis

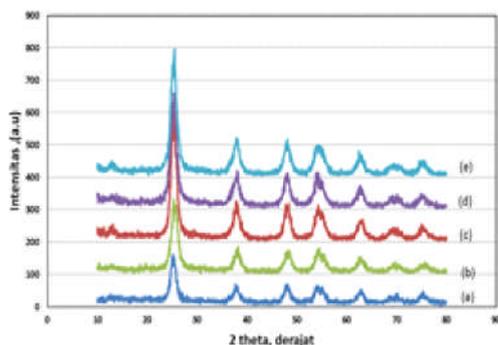
Uji fotokatalitik dilakukan dengan memasukkan 100 mg  $\text{TiO}_2$  hasil sintesis ke dalam gelas beaker 250 mL yang berisikan 100 mL larutan *methylene blue* dengan konsentrasi 10 mg/L. Kemudian gelas beaker diletakkan di ruang terbuka yang terkena sinar matahari langsung, seperti ditunjukkan pada Gambar 1. Setiap selang 1 jam penyinaran, larutan *methylene blue* disampling untuk mengetahui konsentrasi *methylene blue* yang tersisa. Konsentrasi *methylene blue* ditentukan dengan alat Spektrofotometer UV-Vis Lambda25 PERKIN ELMER.



Gambar 1. Foto uji fotokatalitik  $\text{TiO}_2$  pada degradasi *methylene blue* dengan sinar matahari (pk. 09.30 -15.00).

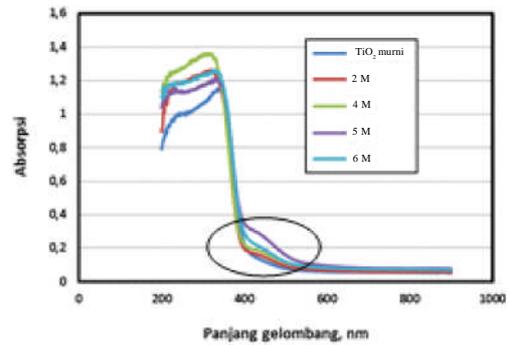
## HASIL DAN PEMBAHASAN

Pola difraksi  $\text{TiO}_2$  hasil sintesis dengan berbagai konsentrasi garam  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  ditunjukkan pada Gambar 2. Pola difraksi  $\text{TiO}_2$  hasil sintesis mirip dengan pola difraksi  $\text{TiO}_2$  anatase [JCPDS, file No. 21-1272], yaitu puncak yang terbentuk bersesuaian pada  $2\theta = 25,3^\circ$ ;  $37,75^\circ$ ;  $47,95^\circ$ ;  $54,13^\circ$ ;  $62,72^\circ$ . Hasil percobaan ini menunjukkan bahwa penambahan garam  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  dalam rentang konsentrasi 2 M hingga 6 M tidak memberikan perubahan pola difraksi yang berarti, hal ini sama dengan percobaan yang dilakukan oleh T.P. Dhanya and S. Sugunan [16].



Gambar 2. Pola difraksi (a).  $\text{TiO}_2$  murni dan  $\text{TiO}_2$  hasil sintesis dengan konsentrasi  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  (b). 2 M, (c). 4 M, (d). 5 M dan (e). 6 M.

Pergeseran panjang gelombang serapan  $\text{TiO}_2$  hasil sintesis diamati dengan alat UV-Visible Diffuse Reflectance Spectroscopic (UV-Vis DRS).



Gambar 3. Serapan  $\text{TiO}_2$  pada berbagai konsentrasi  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  hasil pengukuran UV-vis Diffuse Reflectance Spectra.

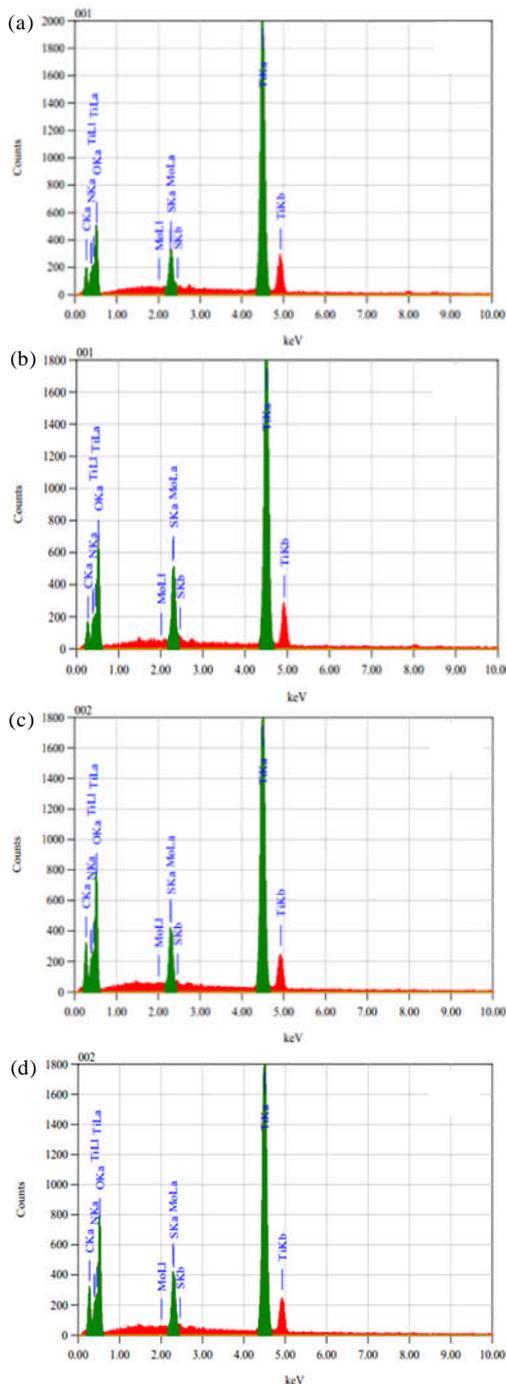
Gambar 3 menunjukkan serapan  $\text{TiO}_2$  murni dan  $\text{TiO}_2$  hasil sintesis dengan  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  2 M hingga 6 M. Pada gambar tersebut terlihat bahwa dengan bertambahnya konsentrasi garam  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  terjadi pergeseran serapan ke arah panjang gelombang lebih tinggi. Pergeseran serapan tersebut berpengaruh terhadap besarnya nilai energi *band gap*. Dengan menggunakan Persamaan (1) diperoleh nilai energi *band gap*  $\text{TiO}_2$  hasil sintesis pada kisaran konsentrasi  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  2 M hingga 6 M seperti yang ditunjukkan pada Tabel 1.

Tabel 1. Energi band gap  $\text{TiO}_2$  murni dan  $\text{TiO}_2$  hasil sintesis dengan konsentrasi  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  2 M hingga 6 M.

Sampel	$\lambda$ pada belokan kurva (Gb.5.), nm	Energi band gap (eV)
$\text{TiO}_2$ murni	380	3,2600
$\text{TiO}_2, (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 2 M	410	3,0320
$\text{TiO}_2, (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 4 M	490	2,5369
$\text{TiO}_2, (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 5M	510	2,4375
$\text{TiO}_2, (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 6 M	495	2,5113

Pada Gambar 3 terlihat bahwa dengan kenaikan konsentrasi garam  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  daerah serapan semakin lebar, sehingga nilai energi *band gap* semakin kecil, seperti yang ditunjukkan pada Tabel 1. Hal ini menunjukkan adanya proses *doping* pada  $\text{TiO}_2$  yang dihasilkan. Nilai energi *band gap* terkecil dicapai pada konsentrasi garam  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  5 M yaitu 2,4375 eV. Hasil ini lebih kecil dibandingkan dengan percobaan yang dilakukan oleh J. Yu dkk.[12] dan Yelda Yalçın [17] yaitu sekitar 2,48 hingga 3,20. Dari data ini terbukti bahwa dengan adanya unsur *pendoping* atau pengotor pada  $\text{TiO}_2$  menurunkan nilai energi *band gap*.

Untuk mengetahui jenis dan persentase atom yang terdoping pada  $\text{TiO}_2$  hasil sintesis dilakukan karakterisasi menggunakan EDS. Jenis dan persentase atom yang terdapat pada  $\text{TiO}_2$  hasil sintesis pada kisaran konsentrasi  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  2 M hingga 6 M ditunjukkan pada Gambar 4 dan Tabel 2.



Gambar 4. Hasil karakterisasi TiO<sub>2</sub> hasil sintesis dengan EDS pada konsentrasi (a). 2 M, (b). 4 M, (c). 5 M dan (d). 6 M.

Dari data EDS menunjukkan bahwa penggunaan garam (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 2 M hingga 6 M pada sintesis TiO<sub>2</sub>, terjadi doping atom N dan S pada TiO<sub>2</sub> yang dihasilkan. Persentase atom N, S dan Ti pada TiO<sub>2</sub> yang dihasilkan dipengaruhi oleh konsentrasi (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> yang digunakan. Pada Tabel 2 terlihat bahwa semakin tinggi konsentrasi (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> persentase titanium semakin berkurang, akan tetapi persentase atom N semakin bertambah, sedangkan persentase atom S tidak terjadi perubahan yang berarti. Perbandingan

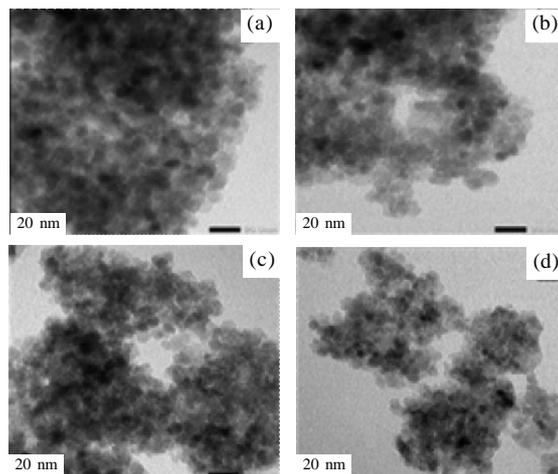
Tabel 2. Presentase atom N, S dan Ti pada TiO<sub>2</sub> hasil sintesis dengan berbagai konsentrasi (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Konsentrasi (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Persentase atom Nitrogen, Sulfur and Titanium, %		
	Nitrogen	Sulfur	Titanium
2,0 M	6,78	1,32	20,24
4,0 M	7,86	1,58	16,44
5,0 M	8,82	1,07	13,81
6,0 M	9,84	1,20	11,82

persentase atom N terhadap titanium pada TiO<sub>2</sub> yang terbentuk semakin tinggi, dengan semakin tinggi konsentrasi (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Perbandingan persentase N/Ti tersebut adalah 0,3349 untuk 2,0 M; 0,4781 untuk 4 M; 0,6386 untuk 5 M dan 0,8325 untuk 6 M. Dengan demikian membuktikan bahwa penggunaan garam (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> pada sintesis TiO<sub>2</sub> secara sol-gel terjadi pendopingan N dan S secara insitu dan besarnya persentase atom pendopping sangat dipengaruhi oleh konsentrasi garam (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> yang digunakan.

Sifat karakteristik lain yang dipengaruhi oleh konsentrasi garam (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> adalah ukuran partikel. Ukuran partikel merupakan salah satu sifat yang penting untuk nanofotokatalis, karena semakin kecil ukuran partikel semakin besar luas permukaannya, sehingga aktifitas fotokatalitiknya semakin tinggi [18].

Hasil pengamatan ukuran partikel TiO<sub>2</sub> pada penggunaan garam (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> dengan kisaran konsentrasi 2- 6 M menggunakan alat TEM ditunjukkan pada Gambar 5.



Gambar 5. Foto TEM TiO<sub>2</sub> hasil sintesis dengan berbagai konsentrasi (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, (a). 2 M, (b). 4 M, (c). 5 M dan (d). 6 M.

Dari hasil pengamatan TEM pada Gambar 5, terlihat bahwa dengan kenaikan konsentrasi garam (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> dari 2 M hingga 6 M, agglomerasi semakin berkurang, sedangkan perubahan ukuran partikel tidak terlihat secara jelas, akan tetapi ukuran partikel yang dihasilkan relatif kecil yaitu < 15 nm.

Penentuan luas permukaan  $\text{TiO}_2$  hasil sintesis menggunakan alat *Surface area analyzer* ditunjukkan pada Tabel 3.

Tabel 3. Pengaruh konsentrasi  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  terhadap luas permukaan

Konsentrasi $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	Luas permukaan, ( $\text{m}^2/\text{g}$ )
2,0 M	36,357
4,0 M	44,584
5,0 M	46,682
6,0 M	47,988

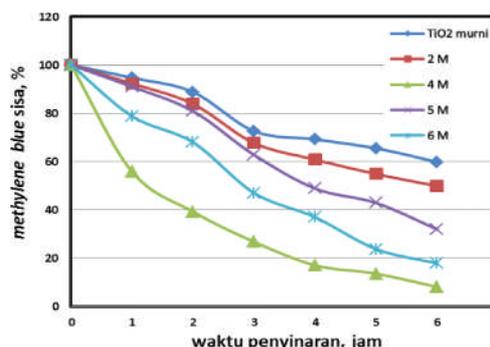
Pada Tabel 3 ditunjukkan bahwa semakin tinggi konsentrasi semakin besar luas permukaan. Kenaikkan luas permukaan ini bisa dimungkinkan karena agglomerasi yang semakin berkurang dan juga ukuran partikel yang semakin kecil. Kemungkinan semakin kecil ukuran partikel dengan kenaikan konsentrasi garam  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  ini diperkuat oleh hasil penelitian sebelumnya yang menggunakan garam  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  0,5 M diperoleh ukuran partikel sekitar 15 nm hingga 25 nm dan luas permukaan 24,615  $\text{m}^2/\text{g}$  [9]. Hal ini disebabkan karena dengan semakin tinggi konsentrasi  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , proses desorpsi dan absorpsi ion  $\text{OH}^-$  dan proton  $\text{H}^+$  pada transformasi bentuk gel  $\text{Ti}(\text{OH})_4$  ke partikel  $\text{TiO}_2$  anatase semakin terhambat sehingga ukuran partikel semakin kecil. Hal ini terjadi dikarenakan fungsi garam  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  adalah menghambat pertumbuhan partikel secara langsung, agar inti partikel yang terbentuk semakin sempurna sehingga diperoleh partikel  $\text{TiO}_2$  seragam dengan fasa anatase [8].

Luas permukaan atau ukuran partikel terkecil pada percobaan ini dicapai pada konsentrasi  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  6,0 M, dimana pada konsentrasi tersebut luas permukaan 47,95  $\text{m}^2/\text{g}$ . Ukuran partikel yang diperoleh dari percobaan ini sangat kecil (<15 nm), karena bila dibandingkan dengan percobaan yang dilakukan oleh Z R Ismagilov dkk. diperoleh ukuran partikel berkisar 40 nm [19] dan Yelda Yalçýn, Murat Kýlýç, and Zekiye Çýnar pada dengan ukuran 13,7 nm hingga 22,3 nm [15].

### Uji Fotokatalitik

Uji fotokatalitik dilakukan terhadap  $\text{TiO}_2$  murni dari hasil penelitian sebelumnya sebagai pembandingan, dan  $\text{TiO}_2$  yang terdoping oleh atom N dan S hasil sintesis. Pengaruh atom N dan S yang terdoping pada  $\text{TiO}_2$  oleh garam  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  terhadap kinerja fotokatalitik ditunjukkan pada Gambar 6.

Pada Gambar 6 terlihat adanya perbedaan sifat fotokatalitik  $\text{TiO}_2$  yang terdoping oleh atom N dan S dengan berbagai konsentrasi garam  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  terhadap senyawa *methylene blue*. Proses fotokatalitik *methylene blue* oleh  $\text{TiO}_2$  murni dengan menggunakan sinar matahari



Gambar 6. Degradasi *methylene blue* oleh  $\text{TiO}_2$  murni dan  $\text{TiO}_2$  yang terdoping N dan S dengan berbagai konsentrasi  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ .

menunjukkan hasil yang kurang efektif, hal ini dikarenakan  $\text{TiO}_2$  murni mempunyai serapan didaerah UV, sehingga kurang efektif dibawah sinar matahari. Sedangkan proses fotokatalitik *methylene blue* oleh  $\text{TiO}_2$  yang terdoping oleh atom N dan S, pada awalnya dengan kenaikan konsentrasi  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , *methylene blue* dalam larutan semakin berkurang, akan tetapi pada konsentrasi  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  diatas 4 M, kenaikan konsentrasi  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  tidak lagi menurunkan konsentrasi *methylene blue*. Dari data diatas menunjukkan bahwa konsentrasi garam  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  4 M memberikan efek katalitik yang terbaik. Berdasarkan ukuran partikel, luas permukaan dan besarnya energi *band gap* dari hasil karakterisasi seharusnya konsentrasi garam  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  6 M yang memberikan hasil terbaik, akan tetapi dari hasil percobaan tidak demikian.

Hal ini dimungkinkan karena pada penggunaan garam  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  dengan konsentrasi 5 M dan 6 M, meskipun ukuran partikel lebih kecil, luas permukaan lebih besar dan besarnya energi *band gap* lebih kecil akan tetapi persentase atom titanium dalam  $\text{TiO}_2$  yang dihasilkan relatif rendah yaitu 13,81 % untuk 5 M dan 11,82 % untuk 6 M. Sedangkan pada penggunaan garam  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  2 M meskipun persentase atom titanium paling tinggi yaitu 20,24% akan tetapi serapan gelombang masih berada diperbatasan daerah sinar ultra violet dan sinar tampak, sehingga proses fotokatalitik dengan sinar matahari kurang efektif.

Dengan demikian pada proses fotokatalitik, persentase katalis dalam hal ini titanium sangat berperan, karena pada proses fotokatalitik bahan katalis sebagai pembentuk radikal bebas  $\text{OH}^\cdot$  yang dapat mendegradasi senyawa organik seperti *methylene blue*. Dari uji fotokatalitik disimpulkan bahwa hasil optimum dicapai oleh  $\text{TiO}_2$  yang terdoping oleh N dan S pada konsentrasi garam  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  4,0 M. Hasil ini lebih baik dibandingkan dengan percobaan yang dilakukan R. Ramahtollah dkk. [9] karena dengan konsentrasi *methylene blue* 2 (dua) kali lipat diperoleh efisiensi degradasi yang sama yaitu 92 %.

## KESIMPULAN

Penambahan garam  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  dengan konsentrasi 2 M hingga 6 M secara insitu pada sintesis  $\text{TiO}_2$  berpengaruh terhadap karakteristik dan kinerja  $\text{TiO}_2$  yang dihasilkan. Semakin tinggi konsentrasi  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  semakin besar luas permukaan partikel  $\text{TiO}_2$  yang dihasilkan, semakin berkurang persentase titanium karena terjadinya proses pendopongan N dan S pada  $\text{TiO}_2$  yang dihasilkan, dan nilai energi *band gap* semakin rendah.  $\text{TiO}_2$  yang dihasilkan mampu melakukan proses katalitik dibawah sinar matahari. Kinerja fotokatalitik  $\text{TiO}_2$  yang *terdoping* oleh N dan S optimum dicapai pada konsentrasi  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  4,0 M, dimana pada konsentrasi tersebut  $\text{TiO}_2$  mampu mendegradasi *methylene blue* 10 mg/L hingga 92 % dengan konsentrasi katalis 1g/L.

## UCAPAN TERIMA KASIH

Dengan terselesainya penelitian ini kami mengucapkan terima kasih kepada semua pihak yang telah membantu hingga penulisan makalah ini selesai. Penelitian ini didanai dari DIPA 2014 dengan judul kegiatan "Optimasi pengolahan limbah dengan metoda fotokatalitik", Pusat Sains dan Teknologi Bahan Maju, BATAN.

## DAFTAR ACUAN

- [1]. D. O. Scanlon, C. W. Dunnill, J. Buckeridge, *et al.*, "Band Alignment of Rutile and Anatase  $\text{TiO}_2$ ", *Nature Materials*, vol. 12, pp. 798-801, 2013.
- [2]. M. Abdullah, *Pengantar Nanosains*, Penerbit, Bandung, 2009.
- [3]. C. Dette, M. A. Pérez-Osorio, C. S. Kley, *et al.*, " $\text{TiO}_2$  Anatase with a Bandgap in the Visible Region", *Nano Lett.*, vol. 14 (11), pp. 6533-6538, 2014.
- [4]. A. L. Stepanov, "Applications of ion implantation for modification of  $\text{TiO}_2$ : a review", *Rev. Adv. Mater. Sci.*, vol. 30, pp. 150-165, 2012.
- [5]. Asha, S. L. Goyal, D. Kumar, *et al.*, "Synthesis and Characterization of Polyaniline/ $\text{TiO}_2$  Composites", *Indian Journal of Pure and Applied Physics*, vol. 52, pp. 341-347, May 2014.
- [6]. F. Wang, J. Xu, S. Lin, *et al.*, "Effects of  $\text{NH}_4^+$  and Cl<sup>-</sup> on Preparation of Nanocrystalline  $\text{TiO}_2$  by Hydrothermal Method", Springer Science + Business Media, Nov. 2012.
- [7]. H. Nishikiori, M. Hayashibe, and T. Fujii, "Visible Light-Photocatalytic of Sulfate-doped Titanium Dioxide Prepared by the Sol-gel Method", *Catalyst*, vol. 3, pp. 363-377, 2013.
- [8]. I. I. Lebedeva, I. P. Sizeneva, D. M. Kisel'kov, *et al.*, "Study of the Effect of Ammonium Sulfate Additives on the Structure and Photocatalytic Activity of Titanium Dioxide", *Russian Journal of Applied Chemistry*, vol. 87, issue 5, pp. 547-554, May 2014.
- [9]. S. Wardiyati, A. Fisli dan S. H. Dewi, "Sintesis Nanokatalis  $\text{TiO}_2$  Anatase dalam Larutan Elektrolit dengan Metoda Sol-gel", *Jurnal Sains Materi Indonesia*, vol. 15, no. 3, pp. 153-157, April 2014.
- [10]. H. Nishikiori, M. Hayashibe and T. Fujii, "Visible Light-Photocatalytic Activity of Sulfate-Doped Titanium Dioxide Prepared by the Sol Gel Method", *Catalysts* 3, pp 363-377, 2013.
- [11]. S. J. Darzi, A. R. Mahjoub and S. Sarfi, "Visible-Light-Active Nitrogen Doped  $\text{TiO}_2$  Nanoparticles Prepared by Sol-gel Acid Catalyzed Reaction", *Iranian Journal of Materials Science & Engineering*, vol. 9, no. 3, September 2012.
- [12]. J. Yu, M. Zhou, X. Zhao, "Preparation, Characterization and Photocatalytic Activity of In situ N,S-codoped  $\text{TiO}_2$  Powder", *Journal of Molecular Catalysis A:Chemical*, vol. 246, pp. 176-184, 2006.
- [13]. J. Ju, X. Chen, Y. Shi, *et al.*, "Hydrothermal Preparation and Photo-catalytic Performance of N, S-doped Nanometer  $\text{TiO}_2$  Under Sunlight Irradiation", *Journal of Powder Technology*, vol. 237, pp. 616-622, 2013.
- [14]. R. Rahimi, M. Rabbani, S. S. Moghaddam, "Application of N,S-Codoped  $\text{TiO}_2$  Photocatalyst for Degradation of Methylene Blue", *16<sup>th</sup> International Electronic Conference on Synthetic Organic Chemistry (ELSOC-16)*, 1-30 November 2012.
- [15]. J. Dharma, A. Pisal, "Simple Method of Measuring the Band Gap Energy Value of  $\text{TiO}_2$  in Powder form Using a UV/Vis/NIR Spectrometer, Application Note UV/Vis/NIR Perkin Elmer". Available : [www.perkinelmer.com/.../appuvvisnirmeasurebandgapenergyvalue](http://www.perkinelmer.com/.../appuvvisnirmeasurebandgapenergyvalue) [Apr. 3, 2013].
- [16]. T.P. Dhanya and S. Sugunan, "Preparation, Characterization and Photocatalytic Activity of N Doped  $\text{TiO}_2$ ", *IQSR Journal of Applied Chemistry*, vol. 4, issue 3, pp. 27-33, 2013.
- [17]. Y. Yalçın, M. Kılıç and Z. Çınar, "The Role of Non-Metal Doping in  $\text{TiO}_2$  Photocatalysis", *J. Adv. Oxid. Technol.*, vol. 13, no. 3, pp. 281-296, 2010.
- [18]. F. Amano, E. Ishinaga and A. Yamakata, "Effect of Particle Size on Photocatalytic Activity of  $\text{WO}_3$  Particles for Water Oxidation", *J. Phys. Chem. C*, vol. 117, no. 44, pp. 22584-22590, 2013.
- [19]. Z. R. Ismagilov, L. T. Tsykoza, N. V. Shikina, *et al.*, "Synthesis and Stabilization of Nano-sized Titanium Dioxide", *Russian Chemical Reviews*, vol. 78, no. 9, 2009.