

II. TINJAUAN PUSTAKA

A. Titanium Dioksida

1. Alasan Penggunaan Titanium Dioksida

Titanium dioksida (TiO_2) merupakan logam transisi yang termasuk golongan IV pada tabel periodik (Anonim A, 2010), disebut juga titanium anhydride, anhidrida asam titanium, titanium oksida, atau titania yang biasanya tersedia dalam serbuk putih. Bahan memiliki banyak keunggulan dibandingkan bahan semikonduktor yang lainnya, sehingga menjadi perhatian dalam penelitian sebagai fotokatalis. Sifat-sifat tersebut diantaranya (Tarr, 2003):

- a. mempunyai pita terlarang (band gap) yang sesuai untuk proses fotokatalis sehingga memudahkan terjadinya eksitasi elektron ke pita konduksi dan pembentukan hole pada pita valensi saat diinduksikan cahaya ultraviolet.
- b. Memiliki aktifitas fotokatalis yang lebih tinggi dibandingkan dengan fotokatalis lain, seperti: ZnO , CdS , WO_2 , dan SnO_2 .
- c. Mampu menyerap sinar ultraviolet dengan baik.
- d. Memiliki kestabilan kimia dalam interval pH yang besar (0 sampai 14).
- e. Tahan terhadap photodegradasi.
- f. Bersifat inert dan tidak larut dalam reaksi baik secara biologis maupun kimia.
- g. Tidak beracun.

- h. Memiliki kemampuan oksidasi yang tinggi.
- i. Relatif murah.

2. Struktur Titanium Dioksida

Di alam TiO_2 memiliki beberapa struktur kristal, yaitu: anatase, rutil, dan brookite. Rutil adalah fasa keseimbangan semua suhu. Sedangkan anatase dan brookite adalah fasa metastabil yang dapat diubah menjadi rutil dengan proses pemanasan (Greenwood and Earnshaw, 1984). TiO_2 memiliki beberapa fasa tambahan sebagai bentuk tegangan tinggi, seperti monoklinik baddelite dan orthorombik $\alpha\text{-PbO}_2$ keduanya ditemukan di Ries Crater, Bavaria (Goresy *et al*, 2001). Berikut adalah beberapa bentuk modifikasi fasa yang ditunjukkan Tabel 2.1.

Tabel 2.1. Modifikasi bentuk fasa TiO_2

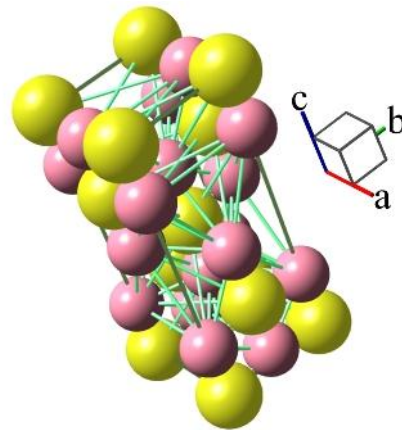
No	Bentuk	Sistem Kristal	Sintesis
1	Rutil	Tetragonal	
2	Anatase	Tetragonal	
3	Brookite	Orthorombik	
4	TiO_2 (Baddelite)	Monoklinik	Hidrolisis $\text{K}_2\text{O}_4\text{Ti}_9$ diikuti pemanasan
5	TiO_2 (hollandite)	Tetragonal	Oksidasi hubungan dari Perunggu
6	TiO_2 (Ramdellite)	Orthorombik	Kalium Titanat, $\text{K}_{0.25}\text{TiO}_2$ Oksidasi hubungan dari Perunggu Litium Titanat, $\text{K}_{0.5}\text{TiO}_2$
7	TiO_2 (II)- $\alpha\text{-PbO}_2$	Orthorombik	
8	TiO_2 OI	Orthorombik	
9	Kubik	Kubik	$P > 40$ Gpa, $T > 1600$ °C
10	Cotunnite	Orthorombik	$P > 40$ Gpa, $T > 700$ °C

Pada Tabel 2.1 TiO₂ memiliki 8 modifikasi bentuk fasa, diantaranya: anatase, rutil, brookite merupakan fasa yang dapat diproduksi secara sintesis (monoklinik, orthorombik, tetragonal) dan 5 bentuk tekanan tinggi seperti: α -PbO₂, baddelite, cotunnite, orthorombik IO, dan fasa kubik.

Rutil dan anatase merupakan fasa yang sering diproduksi. Rutil (*rutilus*, bahasa Latin berarti merah) memiliki komposisi 10% besi dan sejumlah niobium serta tantalum. TiO₂ struktur rutil dan anatase berukuran nanometer dapat dihasilkan dengan unit sel yang berbentuk tetragonal melalui proses hidrotermal. Perbedaannya hanya terletak pada suhu serta waktu pengovenan (Asrori dkk, 2000).

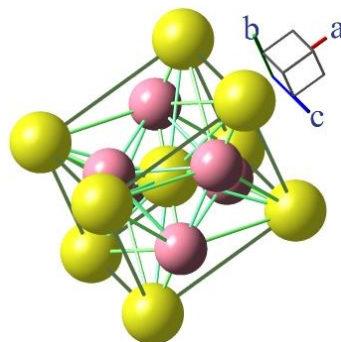
Untuk proses fotokatalisis, struktur anatase lebih disukai karena lebih aktif dibandingkan struktur rutil. Struktur-struktur tersebut dapat digambarkan dengan TiO₆ oktahedral, setiap ion Ti⁴⁺ dikelilingi oleh enam ion O²⁻. Perbedaan dari kedua struktur kristalin terletak pada distorsi struktur oktahedronnya (Fitriah, 1998). Pada rutil, struktur oktahedronnya sedikit distorsi orthorombik. Sementara anatase, distorsi jauh lebih besar, sehingga strukturnya asimetris dibandingkan orthorombik. Untuk beberapa aplikasi, rutil lebih sering digunakan karena memiliki sifat fisik yang unik, misalnya berkilau, keras dan tahan terhadap fenomena korosi. Berbeda dengan brookite, strukturnya memiliki simetri yang polimorf dan dapat berubah menjadi rutil pada temperatur sekitar 750 °C. Secara umum struktur ini tidak jauh berbeda dengan rutil dan anatase dalam hal massa jenis dan tingkat kekerasan (Stamate *et al*, 2008). Bentuk kristal *anatase* dapat diamati pada pemanasan sol TiO₂ mulai dari suhu 120 °C dan mencapai sempurna

pada 500 °C. Pada suhu 700 °C mulai terbentuk kristal rutil dan mulai terjadi penurunan luas permukaan serta pelemahan aktivitas fotokatalisis secara drastis (Tjahjanto dan Gunlazuardi, 2001). Untuk melihat lebih jelas lagi perbedaan dari struktur anatase dan rutil dapat dilihat pada Gambar 2.1.



Gambar 2.1. Struktur kristal TiO₂ (anatase). Model TiO₂ yang digunakan adalah TiO₂ sistem tetragonal dengan parameter kisi $a = b = 3,78 \text{ \AA}$ dan $c = 9,52 \text{ \AA}$ (Murakami *et al*, 2001).

Gambar 2.1 menunjukkan struktur kristal TiO₂ fasa anatase. Ti⁺⁴ ditunjukkan pada bulatan besar yang warna kuning dan O⁻² ditunjukkan pada bulatan kecil yang berwarna ungu. Sifat kristal anatase ini membentuk delapan tetragonal dipiramida berpusat badan dengan nomor *space group* 141.



Gambar 2.2. Struktur kristal TiO₂ (rutil). Model TiO₂ yang digunakan adalah TiO₂ sistem tetragonal dengan parameter kisi $a = b = 4,594 \text{ \AA}$ dan $c = 2,959 \text{ \AA}$ (Kennedy and Stampe, 1991).

Gambar 2.2 menunjukkan struktur kristal TiO₂ fase rutil, Ti⁺⁴ ditunjukkan bulatan besar berwarna kuning dan O⁻² oleh bulatan kecil berwarna ungu. Struktur kristal rutil pertama kali ditemukan oleh Vegard pada tahun 1916 (Thomas dan Zhou, 1992). Setiap atom titanium dikelilingi oleh 6 atom oksigen pada enam sudut yang teratur dan setiap atom oksigen dikelilingi tiga atom titanium pada sudut sama sisi dengan nomor *space group* 136 (Swope *et al*, 1995).

Perbedaan struktur kristal ini menyebabkan perbedaan densitas dan struktur pita elektronik (Linsebigler, 1995), yang terlihat pada Tabel 2.2

Tabel 2.2. Perbedaan struktur kristal anatase dan rutil

Faktor Perbedaan	Sistem Kristal	
	Anatase	Rutil
Energi celah/E _g (eV)	3,2	3
Massa jenis/ρ (g/cm ³)	3,894	4,25
Jarak Ti-Ti (Å)	3,97 dan 3,04	3,57 dan 2,96
Jarak Ti-O (Å)	1,934 dan 1,980	1,949 dan 1,980

3. Aplikasi TiO₂

TiO₂ merupakan pigmen putih yang paling banyak digunakan karena kecerahan dan indeks biasnya sangat tinggi ($n = 2,4$), biasanya ditemukan dalam bentuk bubuk sebagai produk seperti cat, pelapis, kertas, tinta, makanan, obat-obatan (pil dan tablet), serta pasta gigi; sebagai pigmen untuk memutihkan susu skim (Phillips and Barbano, 1997); sebagai tabir surya dan penyerap UV dalam kosmetik; sebagai fotokatalis karena memiliki sifat fotokatalitik (Fujishima and *et al*, 2005) atau dicampur dengan ion nitrogen maupun oksida logam seperti tungsten trioksida; sebagai media penyimpanan data elektronik.

Aplikasi lain TiO_2 dapat juga diperoleh dengan cara sintesis tunggal kristal, diantaranya:

- a. TiO_2 dalam larutan atau suspensi dapat digunakan untuk membelah protein yang berisi asam amino prolin (Jones *et al*, 2007).
- b. TiO_2 tidak kompatibel dengan agen pereduksi kuat dan asam kuat. Reaksi yang hebat atau pijar terjadi dengan logam cair yang sangat elektropositif, misalnya kalsium, magnesium, kalium, natrium, seng dan lithium.

B. Fotokatalisis

1. Proses Fotokatalisis

Fotokatalisis didefinisikan sebagai fotoreaksi (reaksi yang memanfaatkan absorpsi energi cahaya ultraviolet (UV) yang dipercepat oleh adanya katalis untuk menurunkan energi aktivasi sehingga mempercepat proses reaksi. Namun, intensitas sinar UV di sinar matahari sangat kecil (yaitu sekitar 5%) jadi membutuhkan waktu lebih lama. Reaksi fotokatalisis merupakan sistem reaksi heterogen karena limbah yang diproses berfasa cair sedangkan katalis yang digunakan berfasa padatan. Seperti sistem katalis heterogen pada umumnya, pada fotokatalisis terjadi tahap-tahap sebagai berikut.

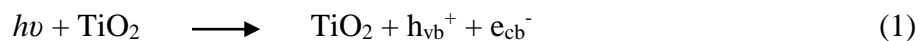
- a. Perpindahan massa reaktan dari fasa curah ke permukaan katalis (difusi eksternal).
- b. Perpindahan massa reaktan dari permukaan katalis ke pori-pori katalis (difusi internal).
- c. Adsorpsi reaktan.
- d. Reaksi permukaan.

- e. Desorpsi produk.
- f. Perpindahan massa dari pori-pori ke permukaan katalis.
- g. Perpindahan massa produk ke fasa curah.

Tiga komponen yang perlu ada untuk terjadinya suatu reaksi fotokatalisis:

- a. Foton sebagai sumber energi
- b. Permukaan katalis (biasanya bahan semikonduktor)
- c. Senyawa oksidasi yang kuat (biasanya O_2).

Secara umum, fenomena fotokatalisis pada permukaan TiO_2 dapat dijelaskan dengan gambaran reaksi kimia sebagai berikut.



Ketika TiO_2 dikenai cahaya UV dengan energi $h\nu$ mengakibatkan eksitasi elektron dari pita valensi ke pita konduksi, dan meninggalkan lubang pada pita valensi (h_{vb}^+).



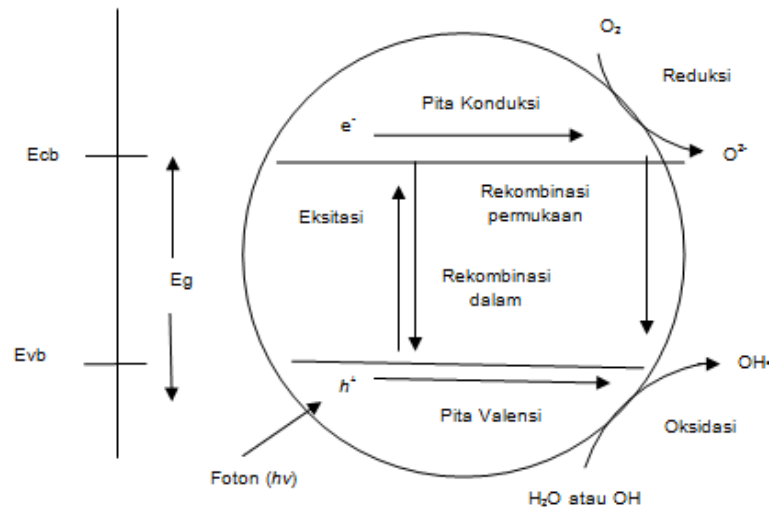
Sebagian elektron pada pita konduksi (e_{cb}^-) dan lubang pada pita valensi terjebak pada permukaan semikonduktor.



lubang pada permukaan semikonduktor (h_{tr}^+) mengoksidasi air atau ion OH^- membentuk radikal hidroksil yang berperan sebagai agen detoksikasi.



Elektron pada permukaan semikonduktor (e^-) menangkap oksigen membentuk ion superperoksida (O_2^-) yang dapat menguraikan senyawa polutan.



Keterangan:

Ecb = energi pita konduksi

Evb = energi pita valensi

Gambar 2.3. Peristiwa eksitasi dan de-eksitasi pada TiO_2 di bawah sinar UV (Arutanti dkk, 2009).

Pada Gambar 2.3 menjelaskan bila suatu semikonduktor dikenai cahaya (foton) sebesar $h\nu$ dengan h adalah konstanta Planck ($6,63 \times 10^{-34}$ Js) dan ν adalah frekuensi, maka (e^-) pada pita valensi akan mengabsorpsi energi foton tersebut dan pindah ke tingkat energi yang lebih tinggi yaitu pita konduksi, akibatnya akan meninggalkan lubang positif atau h^+ pada pita valensi. Sebagian besar elektron dan lubang berkombinasi kembali di dalam daerah semikonduktor dengan mengemisi kalor, sedangkan sebagian lagi bertahan pada permukaan semikonduktor.

2. Teknologi Pemanfaatan Fotokatalis

Air merupakan sumber kehidupan. Namun, sumber kehidupan tersebut telah mengalami penurunan kualitas dikarenakan pencemaran atau degradasi air dimana-mana. Untuk mengatasi hal tersebut, salah satunya dilakukan dengan penjernihan air limbah, dengan proses penyaringan, sedimentasi, filtrasi, dan disinfeksi. Meskipun efektif, namun cara tersebut relatif mahal untuk sistem dan material yang digunakan (Widiyanti dkk, 2004).

Teknologi pemanfaatan fotokatalis sebagai fotodegradasi polutan menggunakan material oksidasi fotokatalis merupakan cara yang tepat untuk mengurangi degradasi air. Oksidasi fotokatalis merupakan proses partikel semikonduktor di dalam suspensi air limbah menangkap cahaya UV dan selanjutnya energi ini digunakan untuk menghasilkan pasangan elektron dan lubang. Pasangan elektron-lubang ini selanjutnya berdifusi ke permukaan partikel yang kemudian mengoksidasi dan mereduksi polutan-polutan beracun (Subiyanto dkk, 2009).

Keuntungan dari oksidasi fotokatalis adalah mengubah senyawa-senyawa berbahaya dan beracun di dalam air menjadi tidak berbahaya, seperti karbondioksida (CO_2) dan air (H_2O) (Tian *et al*, 2009). Selanjutnya, proses katalis dapat berlangsung pada suhu kamar, kebutuhan bahan kimia sangat sedikit dan relatif lebih murah, serta dapat mengolah limbah logam berat (reduksi) dan limbah organik (oksidasi) secara simultan.

Salah satu penelitian yang telah dilakukan oleh Chang (2000) dengan melewati air limbah di dalam media kaca yang dilapisi dengan TiO_2 serta diberi paparan cahaya UV dapat membunuh 100% bakteri yang terkandung dalam air limbah

tersebut. Penelitian lain dengan sistem penjernih menggunakan cahaya UV dengan panjang gelombang 254 nm telah dapat menghilangkan 99,99% bakteri patogen dan 99,99% virus (Abbaszadegan, 1997).

3. Faktor-Faktor yang Mempengaruhi Aktivitas Fotokatalis

Beberapa faktor yang mempengaruhi aktivitas fotokatalisis (Tarr, 2003):

- a. Bentuk kristal : Struktur anatase lebih aktif dibandingkan rutil. Keaktifan ini disebabkan oleh pita energi anatase lebih besar daripada rutil, dan struktur anatase yang relatif lebih renggang dibandingkan rutil.
- b. Sifat optik absorpsi foton yang dipengaruhi oleh porositas partikel dan panjang gelombang (λ). TiO_2 mengabsorpsi 60% foton pada 365 nm, tapi 100% foton pada 254 nm.
- c. Modifikasi TiO_2 untuk mengoptimalkan fotokatalisis. Contohnya, doping TiO_2 dengan Nitrogen mengakibatkan absorpsi pada spektrum cahaya tampak (400-850 nm).

C. Silika

1. Sumber Silika

Silika sering dikenal dengan silikon dioksida (SiO_2) yang merupakan unsur terbesar kedua di kerak bumi dan sebagian di dalam tanah sekitar 27,7% berat dari berat rata-rata. Silika tersebut dapat ditemukan pada silika sintesis kristal dan silika nabati yang berasal dari *gramineae* seperti bambu, padi, tebu, tongkol jagung, dan tanaman tingkat rendah dari famili *chlorophyta* seperti alga. Sumber silika yang biasa digunakan di Indonesia adalah silika sekam padi dengan kadar

silika terbesar yaitu sebesar 94 – 96 % (Siriluk dan Yuttapong, 2005). Selain itu, jumlahnya yang melimpah khususnya di Lampung, berkisar 2,3 juta ton/tahun. Kemudahan perolehan silika dari sekam padi dapat dilakukan dengan sederhana dan biaya relatif murah dibandingkan dengan silika mineral, yakni dengan metode alkalis dan pengabuan. Metode alkalis telah dilakukan (Daifullah *et al*, 2003; Cheng dan Chang, 1991; Riveros and Garza, 1986), yang didasarkan pada kelarutan silika amorph yang besar dalam larutan alkalis dan pengendapan silika terlarut dalam asam, sehingga dapat diperoleh silika dalam bentuk sol, yang dapat digunakan langsung dengan metode sol-gel. Metode pengabuan, yang didasarkan perubahan tingkat pembentukan struktur silika pada proses pembakaran dengan suhu terkontrol.

2. Silika Sekam Padi

Sekam padi bagian terluar atau lapisan kerak pembungkus kaopsis dari butir padi yang terdiri dari dua belahan saling bertautan yang disebut *lemma* dan *palea*. Komponen zat anorganik yang terkandung pada sekam padi paling dominan adalah unsur silikon (Si) dan disebut juga silikon oksida (SiO_2). Dengan diketahui komposisi sekam padi, maka silika dapat diperoleh dengan mudah dari sekam padi terutama melalui metode *sol-gel*.

Ditinjau dari data komposisi kimiawi, sekam padi mengandung beberapa unsur yang mendukung pembentukan silika. Pembentukan silika tersebut terdapat pada unsur-unsur yang dapat dilihat pada Tabel 2.3

Tabel 2.3. Komposisi kimia sekam padi (% berat) pada keadaan kering

No	Unsur	% Berat
1	Karbon	41,440
2	Hidrogen	4,940
3	Oksigen	37,320
4	Silikon	14,660
5	Nitrogen	0,570
6	Sulfur	0,300
7	Fosfor	0,070
8	Natrium	0,040
9	Pottasium	0,590
10	Kalsium	0,060
11	Besi	0,006
12	Magnesium	0,003

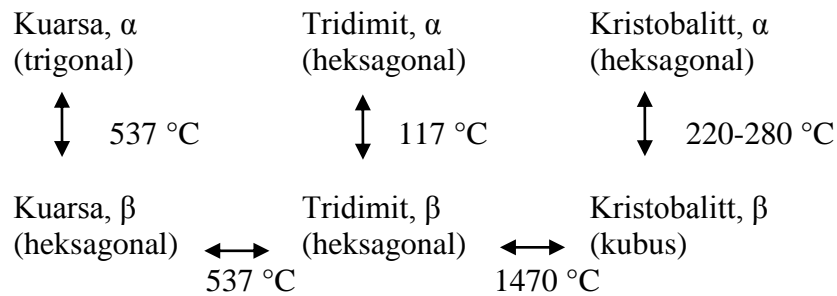
Silikon yang terkandung dalam sekam padi merupakan golongan VI yang memiliki sifat fisik, yaitu berwarna putih dalam bentuk padat dengan berat jenis $2,6 \text{ g/cm}^3$. Karakteristik silika diperlihatkan dalam Tabel 2. 4.

Tabel 2.4. Karakteristik silika sekam padi (Sigit dan Jetty, 2001)

No	Parameter	Satuan	Silika amorf	Silika kristal
1	Densitas	g/cm^3	2,65	2,2
2	Konduktivitas termal	W/mK	1,3	1,4
3	Koefisien ekspansi termal	K^{-1}	$12,3 \times 10^{-6}$	$0,4 \times 10^{-6}$
4	Kekuatan tarik	Mpa	55	110
5	Kekuatan desak	Mpa	2070	690 – 1380
6	Rasio Poisson's		0,17	0,165
7	Kekuatan retak	Mpa	-	0,79
8	Modulus elastisitas	Mpa	70	73
9	Daya tahan kejutan termal		Baik sekali	Baik sekali
10	Permitivitas (ϵ)		3,8 – 5,4	3,8
11	Kekuatan bidang dielektrik	kV/mm	15,0 – 25,0	15,0 – 40,0
12	Resistivitas	Ωm	$10^{12} - 10^{16}$	$> 10^{18}$

3. Struktur Silika

Pada umumnya silika memiliki sifat amorph sampai suhu dibawah 800 °C, sehingga silika amorf sangat baik digunakan sebagai bahan komposit untuk bahan katalis dan kereaktifannya dipengaruhi temperatur 550-700 °C dan keraktifan menurun dengan naiknya temperatur di atas 800 °C dengan tekanan di atas 1 atm, sehingga kenaikan temperatur tersebut dapat meningkatkan kristalinitas (keramik) dan menyebabkan struktur kristal menjadi berubah, seperti skema perubahan berikut (Worrall, 1986):



Gambar 2.4. Skema perubahan struktur silika akibat perubahan suhu.

Kuarsa yang berada dalam dua modifikasi adalah fasa rendah (α -kuarsa) dan fasa tinggi (β -kuarsa). Pada suhu kurang dari 573 °C merupakan kuarsa fasa rendah yang kemudian berubah menjadi fasa tinggi pada suhu 867 °C. Fasa yang stabil mencapai tridimit pada suhu 1470 °C. Kristobalit mempunyai jangkauan stabil suhu lebur pada suhu 1730 °C yang kemudian berubah menjadi cairan (*liquid*).

4. Aplikasi Silika

Berdasarkan karakteristik ukuran partikel, silika sudah banyak dimanfaatkan untuk keperluan diantaranya, (i) bidang keramik seperti pembuatan gelas, kaca, beton, (ii) bidang kesehatan meliputi, pasta gigi, kosmetik, (iii) bidang industri

seperti pengolahan karet, textil kertas, dan elektronik. Semakin berkembangnya teknologi, aplikasi silika juga makin dikembangkan pada skala nanometer. Dengan ukuran yang sedemikian kecil, maka makin banyak kegunaan yang diperoleh, seperti pada industri pengolahan ban, cat, kosmetik, elektronik, dan keramik, digunakan juga sebagai agen penguat (Saowaroj *et al*, 2001), silika dalam fasa kaca sebagai penyimpan hidrogen (Seyed *et al*, 2011), untuk menurunkan BOD (*biochemical oxygen demand*) yaitu kebutuhan oksigen biologis (Andres *et al*, 2009) dan COD (*chemical oxygen demand*) yaitu kebutuhan oksigen kimiawi (Piyawan *et al*, 2009) serta limbah cair (Adam *et al*, 2011).

D. Komposit Titania Silika

Dengan keadaan komposit ini, titania akan cenderung lebih aktif sebagai fotokatalis sebab luas permukaannya dipecah menjadi lebih kecil sehingga fungsi kerjanya menjadi lebih banyak dan hal yang sama terjadi pada silika yang mana akan cenderung lebih aktif sebagai adsorben. Dengan kata lain, silika akan mempercepat penyerapan senyawa-senyawa di sekitarnya termasuk air. Jadi, komposit titania-silika merupakan fotokatalis yang sangat efektif dan efisien. Struktur silika dan inkorporasi titania pada matriks silika juga dapat meningkatkan stabilitas dan aktivitas titania bebas (Kunarti dan Wahyuni, 2009). Menghilangkan polutan dari media air (melalui adsorpsi pada *sepiolite*) eliminasi dan berikutnya oleh radiasi UV (melalui fotokatalitik oksidasi pada TiO_2). Kinerja bahan yang dihasilkan telah dipelajari dengan menggunakan dua senyawa organik sering hadir dalam air limbah seperti *p-nitrofenol* (PNP) dan metilen biru, MB (Suarez *et al*,

2009). Pelapisan komposit silika, titania, dan tinuvin pada kain katun dapat berperan sebagai pelindung tekstil serat katun dari sengatan radiasi sinar UV dengan menggabungkan absorber UV yaitu absorber organik dan anorganik untuk mendapatkan sifat perlindungan UV yang lebih optimal. Salah satu faktor yang berpengaruh dalam produksi hidrogen adalah adsorpsivitas air di permukaan fotokatalis, akan tetapi daya adsorpsivitas TiO_2 terhadap air masih kecil. Selain itu, TiO_2 hanya aktif terhadap sinar UV sedangkan sinar UV dari sinar matahari hanya sampai di permukaan bumi sekitar 5%. Untuk itu perlu dilakukan penelitian mengenai modifikasi fotokatalis TiO_2 yang memiliki kemampuan adsorbsivitas terhadap air yang tinggi serta aktif dan responsif terhadap sinar matahari. Mesopori titania-silika komposit yang memiliki aktivitas fotokatalitik telah disintesis dengan mencampurkan *oligomer ethoxysilane* dan nanopartikel titanium dioksida dengan adanya surfaktan nonionik (*n-octylamine*). Nanomaterial tersebut menciptakan perekat yang efektif dan retak-bebas pelapis untuk batu. Lapisan batu meningkatkan ketahanan mekanik dan diciptakan memiliki sifat hidrofobik (Pinho and Mosquera, 2011).

E. Sol Gel

Proses sol-gel adalah suatu proses pembentukan bahan anorganik pada temperatur rendah yang melibatkan dua reaksi penting yaitu hidrolisis dari logam alkoksida kemudian dilanjutkan dengan kondensasi. Sol merupakan suatu sistem yang memungkinkan bahan kimia padat tersuspensi stabil di dalam larutan, sedangkan gel ialah cairan yang terjebak dalam jaringan partikel padat.

Proses sol-gel dapat dikontrol untuk mendapatkan kemurnian dan homogenitas komposisi yang tinggi (Brinker and Scherer, 1990), sehingga katalis yang diperoleh memiliki unjuk kerja yang konsisten. Metode sol-gel juga memungkinkan untuk memasukkan dopan ganda secara simultan sehingga komposisi dopan dapat diatur pada saat preparasi (Lenza and Vasconcelos, 2002). Di samping itu, proses sol-gel juga menghasilkan interaksi dopan-penyangga yang lebih kuat sehingga kehilangan dopan selama proses sintering dapat ditekan (Frenzer and Maier, 2006). Metode sol-gel juga memungkinkan mendapatkan katalis dalam bentuk film tipis dengan ketebalan yang dapat dikontrol sesuai dengan kebutuhan.

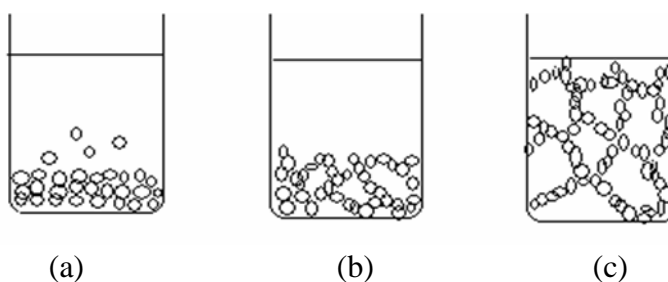
Salah satu kelompok katalis heterogen yang telah umum dibuat dengan metode sol-gel adalah katalis berbasis silika. Dalam penerapan ini, bahan baku (prekursor) yang paling umum digunakan adalah alkoksida logam transisi dan silikon alkoksida ($\text{Si}(\text{OR})_4$), misalnya tetra etil ortho silikat (TEOS) dan tetra metil ortho silikat (TMOS) (Frenzer and Maier, 2006). Alkoksida logam banyak dimanfaatkan karena adanya gugus OR yang sangat elektronegatif, sehingga mampu menstabilkan logam pada tingkat oksidasi paling tinggi. Salah satu kendala terkait dengan prekursor tersebut adalah harganya yang sangat mahal, sehingga pencarian sumber lain yang lebih ekonomis masih sangat relevan. Dalam konteks tantangan ilmiah ini, pemanfaatan silika sekam padi sebagai penyangga katalis yang digagas dalam penelitian ini mempunyai potensi yang sangat besar karena selain didukung oleh harga sekam yang sangat murah, juga didukung oleh beberapa alasan praktis lain. Silika dari sekam padi dapat diperoleh dengan cara

yang sangat sederhana menggunakan ekstraksi alkalis atau dengan pengabuan (Daifullah *et al*, 2003).

Metode sol gel dengan berbagai variasinya, merupakan metode yang paling umum digunakan untuk mensintesis nanopartikel TiO_2 terdoping nitrogen, terutama karena dengan metode sol-gel lebih mudah mengontrol tingkat doping nitrogen dan ukuran partikel dengan variasi simple kondisi eksperimen seperti laju hidrolisis, pH larutan dan sistem pelarut. Pada metode ini, spesies prekursor Ti (seperti TiCl_3 , TiCl_4 atau $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$) dihidrolisis dan dipolimerisasi umumnya dengan larutan prekursor N seperti amoniak dan amina organik sebagai dopan nitrogen. Gel yang diperoleh kemudian dikeringkan dan dikalsinasi baik dalam atmosfer udara maupun amoniak selama waktu tertentu. Penggunaan pendekatan sol-gel dapat menghasilkan nanopartikel TiO_2 terdoping nitrogen dengan konsentrasi doping 1% hingga 20% (Morikawa *et al*, 2001). Kalsinasi yang cukup dapat menghilangkan sebagian besar residu organik pada permukaan dan meninggalkan tingkat doping N yang cukup tinggi pada nanopartikel yang dihasilkan. Teknologi sol gel dapat juga digunakan untuk mendapatkan teknologi pengembangan bahan baru proses katalis, sensor kimia, media tambahan optik (Gvishi *et al*, 1997), membran (Xomeritakis *et al*, 2009), serat (Zeng *et al*, 2001), photokromik dan aplikasi non linier (Dunn and zink, 1991), serta pada perangkat keras elektrokimia (Dunn *et al*, 1994).

Proses sol gel meliputi transisi sistem dari fasa larutan sol menjadi fasa padat gel. Secara umum, proses sol-gel bisa dibagi menjadi beberapa tahap yang meliputi pembentukan larutan, pembentukan gel, penuaan, pengeringan dan pemadatan.

Melalui proses tersebut produksi material keramik dalam berbagai jenis dan bentuk dapat dilakukan. Sebagai contoh adalah partikel koloid SiO_2 mempunyai struktur yang sama seperti gelas silika yang dihasilkan dengan cara pengenceran. Dari reaksi kimia hidrolisis, kondensasi dan polimerisasi dari logam alkoksida seperti yang terlihat dalam Gambar 2.5.



Gambar 2.5. Proses pembentukan jaringan koloid gel (a) Pengendapan koloid gel yang stabil, (b) Penyusunan koloid gel, (c) Jaringan koloid gel.

F. Kalsinasi

Proses kalsinasi adalah proses perlakuan panas yang diterapkan pada suatu bahan yang bertujuan untuk dekomposisi termal, transisi fasa, dan penghapusan fraksi volatil. Proses kalsinasi terjadi pada temperatur dibawah titik lebur bahan yang berperan dalam proses penghilangan air, karbondioksida atau gas lain.

Proses memanaskan atau mendinginkan suatu bahan dalam keadaan padat merupakan cara yang dilakukan dalam proses perlakuan untuk menguji apakah terjadi perubahan fasa yang dapat berpengaruh terhadap sifat-sifat mekanis suatu bahan. Kalsinasi merupakan bentuk perlakuan panas yang digunakan untuk memanaskan bahan yang berbentuk serbuk atau pellet. Faktor perlakuan panas dipengaruhi oleh beberapa factor yaitu, suhu pemanasan dan waktu penahanan suhu, serta kecepatan pendinginan. Peningkatan suhu kalsinasi menyebabkan

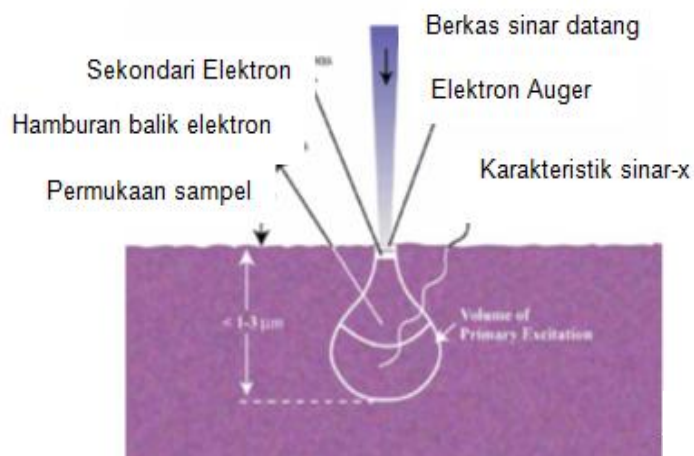
meningkatnya diameter pori dan ukuran distribusi pori lebih luas (Sun *et al*, 2008).

G. SEM/EDS

SEM adalah Scanning Electron Microscope, yakni suatu jenis mikroskop elektron yang menggambarkan permukaan sampel dan dikembangkan pertama kali tahun 1938 oleh Manfred von Ardenne dari Jerman. Konsep dasar dari SEM ini sebenarnya disampaikan oleh Max Knoll (penemu TEM) pada tahun 1935. Alat ini dilengkapi dengan EDS dimana elektron akan berinteraksi dengan atom pada material yang membuat sampel menghasilkan sinyal yang mengandung informasi, seperti topografi permukaan sampel, komposisi, konduktivitas listrik, dan sifat lainnya yang terkait dengan sampel tersebut. SEM juga dilengkapi dengan sistem pencahayaan menggunakan radiasi elektron yang mempunyai daya pisah $\lambda = 200 \text{ \AA}$ sampai dengan 1 \AA sehingga mikroskop elektron dapat difokuskan kedalam bentuk titik yang sangat kecil (orde 100 \AA) atau dengan perbesaran sampai 100.000 kali. SEM mempunyai daya pisah sekitar 0,5 nm dengan perbesaran maksimum sekitar 500.000 kali.

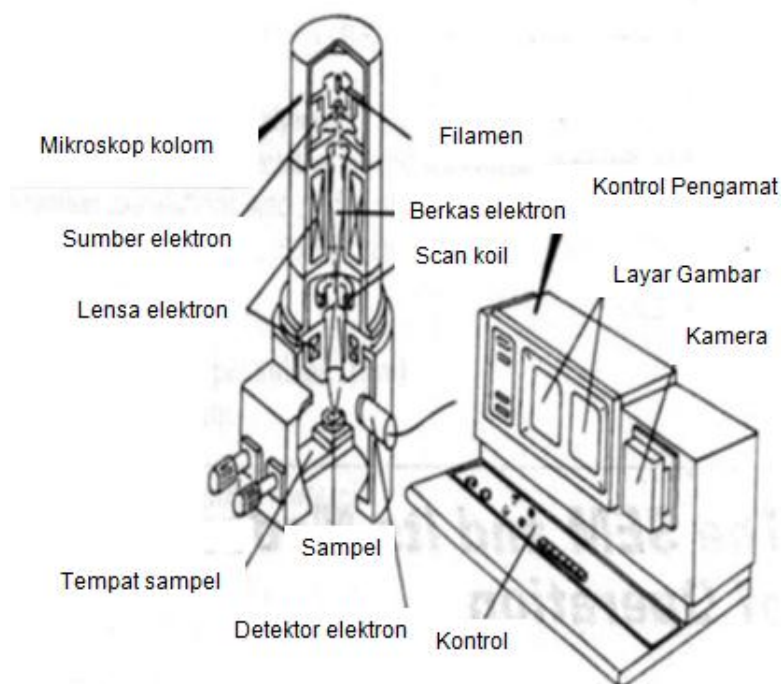
Secara sederhana, prinsip dasar dari SEM-EDS adalah elektron dipercepat dalam SEM yang membawa energi kinetik dengan jumlah yang besar. Ketika terjadi insiden elektron melambat, maka energi yang mengenai sampel padatan menghilang. Sinyal yang diperoleh, meliputi: elektron sekunder untuk menghasilkan morfologi dan topografi sampel, backscattered elektron (elektron terhambur balik) untuk menggambarkan kontras dan komposisi multifasa, karakteristik sinar x untuk analisis unsur dan kontinum sinar x, cahaya tampak

dan panas (Reimer and Tollkamp, 1980). SEM mempunyai kedalaman medan yang besar, yang dapat memfokus jumlah sampel yang lebih banyak pada satu waktu dan menghasilkan bayangan yang baik dari sampel tiga dimensi. SEM juga menghasilkan bayangan dengan resolusi tinggi, yang berarti mendekati bayangan yang dapat diuji dengan perbesaran tinggi dan komposisi serta informasi kristallografi membuat SEM merupakan satu dari peralatan yang paling banyak digunakan dalam penelitian, khususnya industri semikonduktor. Adapun sinyal yang dihasilkan SEM-EDS seperti terlihat pada Gambar 2.6.



Gambar 2.6. Sinyal hasil interaksi berkas elektron dengan sampel (Reimer and Tollkamp, 1980).

Setelah diperoleh data dari Gambar 2.6 kemudian diolah dan ditampilkan pada layar CRT (TV). Koil pengulasan yang mengarahkan berkas elektron bekerja secara sinkron dengan pengarahkan berkas pada tabung layar TV, sehingga didapatkan gambar permukaan sampel pada layar TV. Skema kerja alat SEM dapat dilihat pada Gambar 2.7.



Gambar 2.7. Skema kerja alat SEM (Reimer and Tollkamp, 1980).

Sinyal elektron terhambur balik intensitasnya tergantung pada nomor atom yang ada pada permukaan sampel. Cara ini akan memberikan gambar yang menyatakan perbedaan unsur kimia, warna terang menunjukkan adanya unsur kimia yang lebih tinggi nomor atom. Material yang digunakan untuk membuat katoda atau sumber elektron diantaranya adalah:

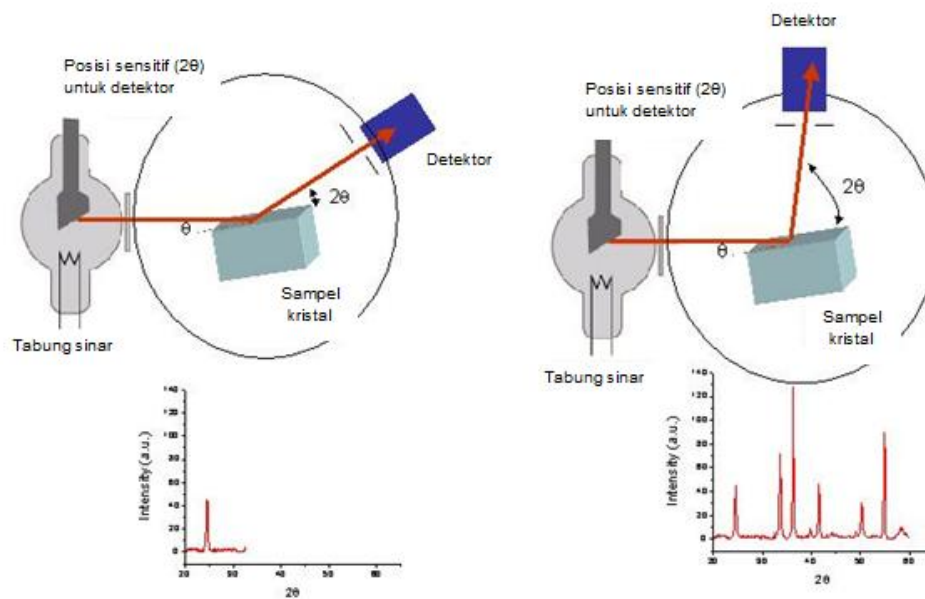
- a. Tungsten, bahan filamen yang pertama kali digunakan sebagai sumber elektron. Tungsten memiliki dua kelebihan untuk digunakan sebagai sumber elektron yaitu memiliki ketahanan mekanik dan titik lebur yang tinggi (sekitar $3400\text{ }^{\circ}\text{C}$ dan tegangan sekitar 5000 V), sehingga tungsten banyak digunakan untuk aplikasi khas yaitu filamen sinar-x yang bekerja pada dengan temperatur tinggi.

- b. LaB₆ Filamen, merupakan bahan filamen yang 10 kali lebih terang daripada tungsten dengan resolusi tinggi, dan dilengkapi berbagai tegangan percepatan.

H. XRD (X-Ray Diffraction)

Teknik difraksi sinar x digunakan untuk mengidentifikasi struktur kristal pada sampel dan gambaran umum struktur kisi yaitu parameter kisi dan jenis struktur (Smallman, 1995). Sinar x memiliki panjang gelombang sekitar 0,5- 2,5 Å (0,05- 2,5 nm), panjang gelombang tersebut kebetulan mendekati jarak antar atom dalam kristal. Sinar x dihasilkan oleh tumbukan antara elektron kecepatan tinggi dengan logam target. Secara umum komponen utama pembangkit sinar x terdiri dari sumber elektron (katoda), tegangan tinggi untuk mempercepat elektron dan logam target (anoda).

Fungsi difraksi sinar x itu sendiri untuk menentukan geometri atau bentuk senyawa menggunakan sinar x, selain itu juga berfungsi untuk menentukan struktur kristal, ukuran kristal (ukuran butir), dan berorientasi pada polikristal atau sampel bubuk padatan bahan seperti keramik, komposit, polimer, dan lain-lain. Metode ini sering juga disebut *powder diffraction* (difraksi menggunakan serbuk/bubuk) yang dapat mengidentifikasi unsur yang belum diketahui dengan membandingkan data difraksi dan mencocokkannya dengan database yang dibuat oleh International Center for Diffraction Data. Sistem kerja difraktometer sinar x, seperti pada Gambar 2.8.



Gambar 2.8. Skema kerja alat XRD (Bearden, 1967).

Gambar 2.8 menunjukkan proses difraksi sinar x terjadi interaksi antara sinar x dengan atom-atom pada bidang kristal sehingga dihasilkan interferensi yang konstruktif berupa puncak-puncak intensitas. Sinar x yang dihamburkan, ada yang saling menghilangkan karena fasenya berbeda dan ada juga yang saling menguatkan karena fasenya sama. Berkas sinar yang saling menguatkan ini yang disebut sebagai berkas difraksi.