

DEGRADASI GAS BENZENA MELALUI PROSES PEMANGKINANFOTO SAPUT TIPIS TiO₂

WAN AZELEE WAN ABU BAKAR¹, MOHD YUSOF OTHMAN², NOOR KHAIDA WATI MOHD SAIYUDI³ & KEIICHI TANAKA⁴

Abstrak. Pengoksidaanfoto benzena fasa gas menggunakan saput tipis TiO₂ yang disinari lampu ultralembayung telah dikaji. Saput tipis ini disediakan melalui kaedah celup angkat menggunakan sol-gel TiO₂. Tindak balas yang sama juga telah dijalankan menggunakan saput tipis TiO₂ yang didop dengan Cu²⁺ dan Fe³⁺ dengan nisbah mol TiO₂ terhadap ion logam 1:0.005, 1:0.001, 1:0.0005 dan 1:0.0003. Hasil kajian menunjukkan mangkin TiO₂ dengan pancaran cahaya UV (354 nm) mendegradasikan gas benzena sebanyak 90% dalam masa 55 minit. Walau bagaimanapun penambahan ion Fe³⁺ dengan nisbah 1:0.0005 meningkatkan peratus degradasi benzena kepada 98% dalam masa 55 minit, sebaliknya penambahan Cu²⁺ memberikan kesan negatif kepada aktiviti foto TiO₂. Kajian juga memperolehi satu nilai optimum dengan aktiviti pemangkinan adalah tertinggi bagi kedua-dua ion Fe³⁺ dan Cu²⁺. Pengaruh panjang gelombang cahaya ke atas aktiviti foto TiO₂ juga telah dikaji dengan menggunakan mangkin TiO₂ dop Fe³⁺ dengan nisbah optimum. Hasil kajian menunjukkan bahawa degradasi gas benzena meningkat dengan pengurangan tenaga cahaya yang dipancarkan.

Kata kunci: Pemangkinanfoto, pengoksidaanfoto, saput tipis, TiO₂

Abstract. The gas phase photooxidation of benzene was investigated using TiO₂ thin film irradiated with UV light source. The thin film was prepared *via* TiO₂ sol gel dip coating method. The same reaction was also carried out using TiO₂ doped with Cu²⁺ and Fe³⁺ with 1:0.005, 1:0.001, 1:0.0005 and 1:0.0003 mole ratios. The results showed that 90% of benzene was degraded after 55 minutes UV (354 nm) irradiation of the TiO₂ thin film. However the addition of Fe³⁺ ions with 1:0.0005 mole ratio degraded 98% of benzene within 55 minutes. In contrast, Cu²⁺ ions however give a detrimental effect to the photoactivity of TiO₂. An optimum ratio of dopant, where TiO₂ showed the highest activity, was determined for both Fe³⁺ and Cu²⁺. The effect of different wavelength light source was also carried out using TiO₂ doped Fe³⁺ with optimum ratio. The degradation of benzene was found to increase with decreasing light energy.

Key words: Photocatalysis, photooxidation, TiO₂ thin film

1.0 PENGENALAN

Rawatan pencemaran alam sekitar, sama ada pencemaran udara atau air secara pemangkinanfoto telah dilaporkan boleh dilakukan menggunakan mangkin semi-

^{1, 2, 3}Jabatan Kimia, Fakulti Sains, Universiti Teknologi Malaysia, 81310 Skudai, Johor Darul Takzim, Malaysia.

⁴ National Institute of Materials and Chemical Research, 1-1, Higashi, Tsukuba, Ibaraki, 305-8565, Jepun.

konduktor seperti TiO_2 , ZnO dan WO_3 . Titanium dioksida sebagai agen pengoksidan-foto telah menunjukkan beberapa ciri yang menarik berbanding ZnO dan WO_3 , seperti: (i) ia murah dan stabil, (ii) ia dapat meningkatkan pengoksidan bahan pencemar utama dalam udara [1-4] dan air [5-9], dan (iii) ia dapat menghasilkan kadar pengoksidan yang tertinggi di kalangan oksida logam teraktif foto [10].

TiO_2 mempunyai tenaga ruang jalur ≈ 3.0 eV, iaitu antara jalur konduksi dengan jalur valens. Apabila dipancarkan foton dengan tenaga yang lebih besar daripada tenaga ruang jalur, elektron pada jalur valens akan teruja ke jalur konduksi, membentuk pasangan elektron (e^-) dan lubang positif (h^+) yang sangat reaktif. Pasangan $e^- - h^+$ ini, setelah bergerak ke permukaan mangkin, boleh mengalami tindak balas pengoksidan dan penurunan dengan bahan terjerap yang mempunyai keupayaan redoks yang sesuai. Namun begitu, $e^- - h^+$ juga bergabung semula dengan pantas, iaitu dalam masa beberapa ratus pikosaat dari masa penghasilannya [11]. Bagi mengelak berlakunya proses penggabungan semula e^- dan h^+ ini, pengubahsuaian permukaan TiO_2 harus dilakukan. Satu teknik yang lazim digunakan ialah teknik dop. Kehadiran ion logam dalam hablur TiO_2 didapati mempengaruhi kereaktifan-foto, kadar penggabungan semula dan kadar pemindahan elektron antaramuka [12]. Masa hayat pasangan $e^- - h^+$ tunggal dalam zarah TiO_2 didapati meningkat dari 30 ns [11] kepada minit atau jam apabila TiO_2 didop dengan Fe^{3+} [12]. Ion Fe^{3+} yang bertindak sebagai penangkap elektron (*electron scavenger*) dapat mengurangkan penggabungan kembali pasangan $e^- - h^+$ [13]; akibatnya kadar pengoksidan akan meningkat.

Kesan ion logam ini walau bagaimanapun bergantung kepada jenis dan kepekatan ion logam yang ditambah ke dalam mangkin. Peningkatan dan pengurangan aktiviti pemangkinan boleh berlaku apabila kepekatan dan bahan pendop yang berbeza digunakan. Dalam penurunan-foto daripada nitrogen kepada ammonia didapati ion Fe^{3+} adalah lebih berkesan berbanding dengan Cr^{3+} [14] dalam meningkatkan aktiviti TiO_2 . Vanadium dan molibdenum pula didapati mengurangkan kereaktifan-foto TiO_2 dengan menggalakkan penggabungan kembali pembawa cas dengan penangkapan elektron [15]. Selain daripada itu, mendop titanium dioksida dengan ion logam peralihan didapati meningkatkan julat kawasan serapan ke kawasan nampak [16]. Cu^{2+} boleh memberi kesan positif atau negatif bergantung kepada kepekatan dalam tindak balas penguraian fenol [9], manakala Mn^{2+} dan Co^{2+} pula memberi kesan negatif [17].

Dalam kajian ini kesan pendopan ke atas kereaktifan-foto TiO_2 dilihat dari segi keupayaan TiO_2 mendegradasi gas benzena. Ion logam yang dipilih adalah Cu^{2+} dan Fe^{3+} yang disediakan dalam empat nisbah TiO_2 : ion logam. Tindak balas yang sama juga dilakukan ke atas TiO_2 tanpa dop. Pengaruh panjang gelombang yang dipancarkan juga dikaji. Tiga jenis cahaya dengan panjang gelombang berbeza telah digunakan, iaitu 254 nm, 354 nm dan 400–450 nm.

2.0 KAEDAH

(i) Bahan Kimia dan Peralatan

Semua bahan kimia yang digunakan berkualiti reagen analisis dan digunakan terus tanpa sebarang penulenan lanjutan. Etanol (99.7%) keluaran Hayman Limited, titanium tetraisopropoksida (97%) keluaran Aldrich, polietilena glikol (BM = 2000) dan dietanolamina keluaran Merck-Schuchardt digunakan untuk menyediakan sol gel TiO₂. Bahan pendop yang digunakan adalah Fe(NO₃)₃·9H₂O dan Cu(CH₃COO)₂·H₂O keluaran GCE Laboratory Chemicals.

Silinder berongga bagi penyalutan mangkin adalah daripada kaca pyrex berukuran panjang 14.5 cm dan bergaris pusat dalam, 3.4 cm.

Jumlah degradasi benzena dianalisis menggunakan kromatografi gas Shimadzu GC-17A dengan Pengesanan Pengionan Nyala (FID). Turus yang digunakan adalah turus rerambut *fused silica* 25 m panjang. Suhu turus adalah 50°C dan suhu penyuntik dan pengesanan masing-masing adalah 100°C dan 240°C. Lampu yang digunakan berjenama Toshiba 8 W (254 nm) dan 6 W (354 nm dan > 400 nm).

(ii) Penyediaan Mangkin

Mangkin titanium dioksida disediakan dengan kaedah sol-gel [18]. Polietilena glikol (PEG) 6 g dilarutkan dalam 600 mL etanol dan ditambahkan dengan titanium tetraisopropoksida (Ti(OCH(CH₃)₂)₄) 85.2 g. Ini diikuti dengan penambahan dietanolamina (DEA) 31.8 g dan air 5.4 mL. Larutan sentiasa diaduk semasa penyediaan. Sol-gel yang terhasil merupakan larutan jernih tanpa warna.

Mangkin yang didop dengan Cu²⁺ disediakan dengan melarutkan garam kuprum asetat ke dalam sol-gel titanium dioksida. Larutan yang terhasil berwarna biru dan jernih. Bagi TiO₂ yang didop dengan Fe³⁺ pula, garam nitrat telah digunakan dan larutan jernih keperangan terhasil.

Saput tipis mangkin disediakan melalui proses celup angkat [18]. Untuk menyediakan saput tipis TiO₂, silinder berongga akan dicelupkan ke dalam sol-gel TiO₂. Setelah satu minit, silinder akan diangkat dan dibiarkan kering. Kadar memasukkan dan mengeluarkan silinder daripada sol-gel perlu sama dalam semua penyediaan mangkin. Proses celup dan angkat ini diulang sebanyak lima kali. Cara yang sama digunakan untuk penyediaan saput tipis TiO₂ dop dengan Cu²⁺ dan Fe³⁺. Silinder berongga ini seterusnya dikalsinkan pada suhu 600°C selama sejam dengan kenaikan suhu sebanyak 2°C/min.

(iii) Ujian Aktiviti Pemangkinan

Ujian aktiviti mangkin dijalankan di dalam reaktor kaca yang dilengkapi dengan septum untuk menyuntik gas dan pam elektromagnet untuk mengkitarkan gas di dalam reaktor. Silinder mangkin saput tipis dimasukkan ke dalam satu balang

berongga pada reaktor dengan garis pusat 4.0 cm dan panjang 23 cm. Satu balang kaca berongga yang lebih kecil, dengan garis pusat 2.5 cm dan panjang 27 cm dimasukkan ke dalam silinder berongga saput tipis. Penghujung balang ini ditutup rapat. Lampu UV di masukkan ke dalam silinder berongga yang kecil ini.

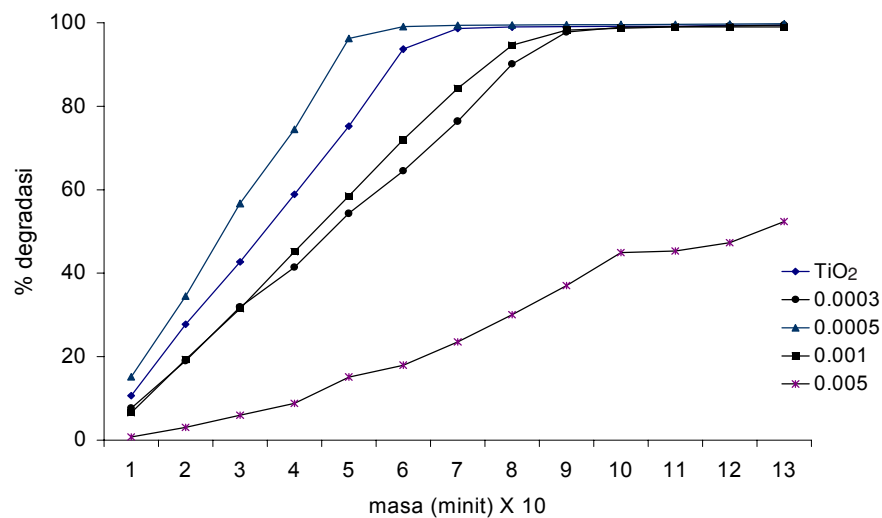
Reaktor divakumkan dahulu sebelum benzena disuntik ke dalamnya. Sebanyak 0.5 μL cecair benzena disuntik melalui septum dan pam dihidupkan. Gas benzena dibiarkan meruap selama 10 minit. Tekanan gas dalam reaktor disamakan dengan tekanan luar dengan membuka salah satu pili pada reaktor. Selepas 5 minit, 50 μL gas benzena disuntik keluar dan kepekatan benzena dianalisis menggunakan kromatografi gas GC-17A Shimadzu dengan Pengesan Pengionan Nyala (FID). Kepekatan benzena dianalisis setiap 10 minit selama 2 jam. Cara kerja yang sama dilakukan untuk mangkin yang didop dengan Cu^{2+} dan Fe^{3+} . Masa penahanan bagi benzena ialah 2.06 minit.

Kesan panjang gelombang cahaya yang berbeza ke atas aktiviti foto TiO_2 dikaji dengan menggunakan kaedah yang sama tetapi menggunakan lampu yang berbeza panjang gelombang. Dalam kajian ini lampu dengan panjang gelombang 254 nm, 354 nm dan 400–450 nm telah digunakan.

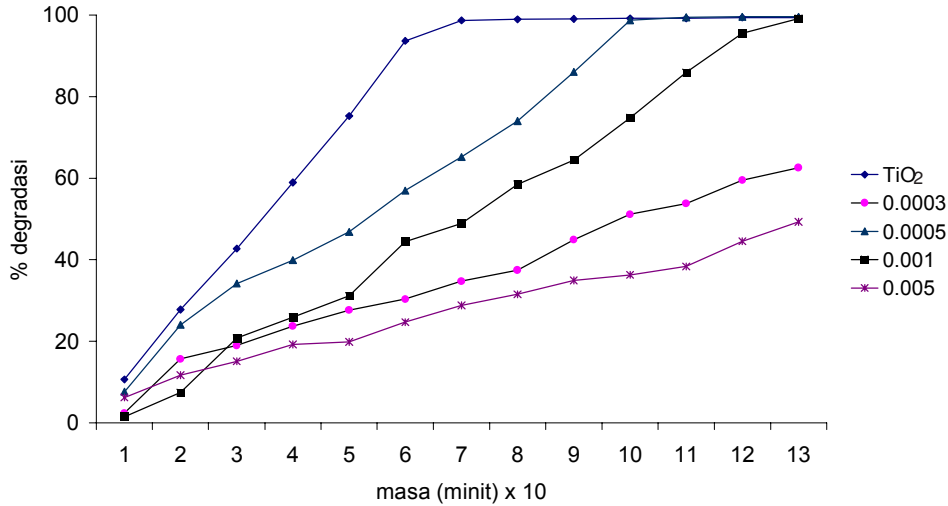
3.0 HASIL DAN PERBINCANGAN

(i) Pengaruh bahan pendop ke atas aktiviti TiO_2

Aktiviti pemangkinan TiO_2 dinyatakan dalam peratus degradasi gas benzena, C_6H_6 . Rajah 1 dan 2 menunjukkan peratus degradasi benzena apabila TiO_2 dop Fe^{3+} dan



Rajah 1 Degradasi benzena menggunakan TiO_2 dop Fe^{3+}



Rajah 2 Degradasi benzena menggunakan TiO₂ dop Cu²⁺

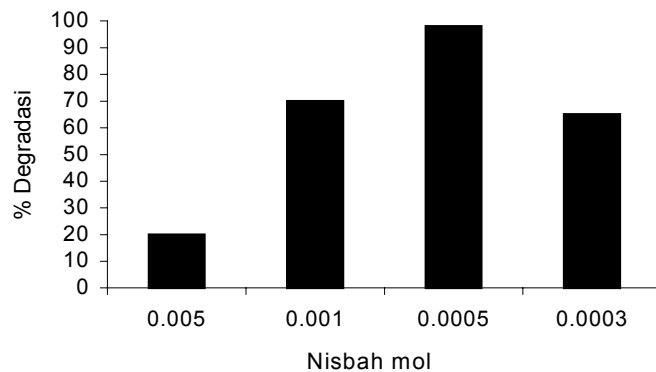
TiO₂ dop Cu²⁺ digunakan untuk tindak balas pengoksidaanfoto gas benzena menggunakan cahaya 354 nm. Dalam kedua-dua rajah, keaktifan foto TiO₂ tanpa dop dalam mendegradasikan benzena juga dimuatkan. Nisbah TiO₂ terhadap ion logam ditandakan sebagai 0.0003, 0.0005, 0.001 dan 0.005.

Daripada Rajah 1 dapat dilihat bahawa TiO₂ mendegradasikan gas benzena sehingga 90% dalam masa 55 minit apabila di pancarkan dengan cahaya UV. Walau bagaimanapun, apabila sebanyak 0.05% Fe³⁺ ditambah ke dalam TiO₂, 98% benzena berkurang dalam masa 55 minit. Penambahan Cu²⁺ ke dalam TiO₂ pula didapati menurunkan aktiviti pemangkinanfoto TiO₂ (Rajah 2), dengan hanya 60% benzena didegradasi dalam masa 55 minit.

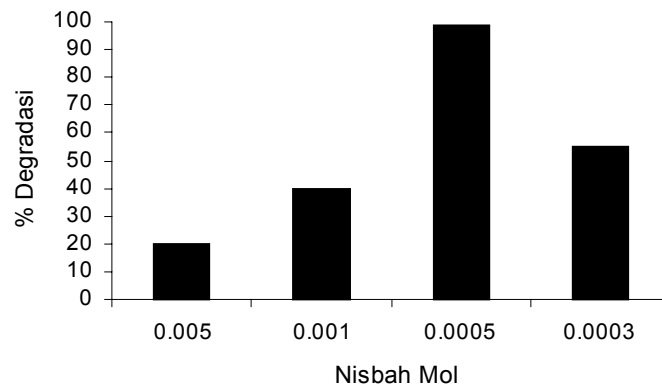
Daripada kedua-dua rajah dapat dilihat satu nilai optimum (1:0.0005) wujud dengan aktiviti pemangkinan TiO₂ tertinggi tercapai oleh kedua-dua bahan pendop. Nilai optimum ini dapat dilihat dengan jelas dalam Rajah 3 dan 4 apabila graf % degradasi benzena melawan nisbah mol ion logam pada masa 55 minit dilakarkan.

Pengaruh ion logam dalam aktiviti foto TiO₂ boleh dikaitkan dengan keupayaan penurunan piawai (SRP) logam tersebut. Ion logam dengan nilai SRP yang lebih positif daripada e⁻ (paras jalur keupayaan -0.4 melawan Elektrod Hidrogen Normal (NHE) pH = 7), boleh menangkap elektron lalu mengalami proses penurunan. Melihat kepada nilai keupayaan redoks Cu²⁺ dan Fe³⁺, masing-masing +0.34 V dan +0.77 V, Cu²⁺ dan Fe³⁺ berkeupayaan untuk menangkap elektron yang terhasil daripada proses foto (Persamaan (1) dan (2)).





Rajah 3 % Degradasi benzena menggunakan TiO_2 dop Fe^{3+} pada masa 55 minit



Rajah 4 % Degradasi benzena menggunakan TiO_2 dop Cu^{3+} pada masa 55 minit

Peningkatan aktiviti pemangkinanfoto TiO_2 oleh dopan Fe^{3+} dapat dikaitkan dengan penahanan proses penggabungan semula pasangan $e^- - h^+$ [16]. Penangkapan e^- oleh Fe^{3+} (Persamaan (2)) menyebabkan lubang positif h^+ , bahan pengoksida yang kuat, beralih bertindak balas dengan air yang terjerap di permukaan TiO_2 , lalu membentuk radikal hidroksil (Persamaan 3). Oleh kerana mekanisme tindak balas pemangkinanfoto TiO_2 dicadangkan berlaku melalui pembentukan radikal hidroksil (OH, penghasilan radikal hidroksil yang bertambah melalui penurunan ion Fe^{3+} ini akan secara langsung meningkatkan lagi keupayaan pemangkinan TiO_2 .



Radikal $\bullet\text{OH}$ ini seterusnya bertindak balas dengan C_6H_6 atau bahan organik lain membentuk H_2O dan CO_2 .

Sebaliknya, dopan ion Cu^{2+} didapati mengurangkan aktiviti TiO_2 melalui pemendakan logam seperti persamaan (Persamaan (4) dan (5)).



Hasil ini disokong oleh Brezova *et al.* [17] bagi proses degradasi fenol yang mana perencatan adalah disebabkan oleh pemendakan logam kuprum pada permukaan TiO₂. Pemendakan kuprum ini akan menutup dan menghalang permukaan atau tapak aktif mangkin tersebut.

Cu²⁺ juga didapati bersaing dengan oksigen untuk mendapatkan elektron jalur konduksi. Oksigen dengan e⁻ membentuk radikal superoksida melalui Persamaan (6) dan (7):



Tindak balas sesama sendiri radikal HO₂• menghasilkan H₂O₂ yang seterusnya boleh bertindak balas sama ada dengan •O₂⁻ atau e⁻ untuk membentuk radikal •OH yang diketahui memainkan peranan penting dalam mekanisme pemangkinanfoto TiO₂.

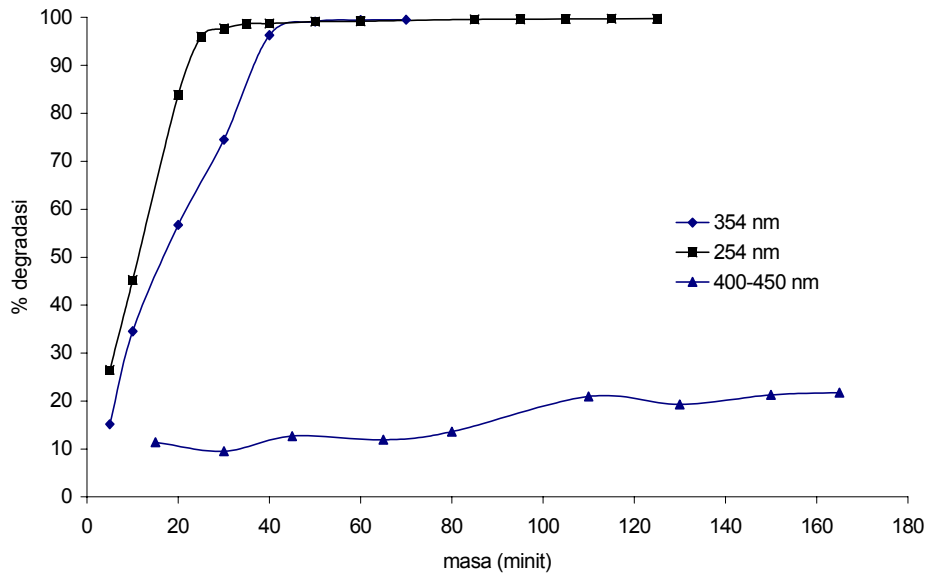
Kewujudan nilai optimum nisbah pendop dapat dijelaskan daripada segi tapak aktif. Apabila kepekatan bahan pendop tinggi maka tapak aktif pada mangkin akan dilitupi oleh ion logam. Kepekatan bahan pendop yang sedikit pula menyebabkan jarak antara pembawa cas (e⁻) dan penangkap cas (ion logam) agak jauh antara satu sama lain. Keadaan ini akan meningkatkan masa pemindahan cas dan seterusnya meningkatkan kadar penggabungan semula e⁻ - h⁺.

(ii) Pengaruh panjang gelombang cahaya terhadap degradasi benzena

Ujian kesan panjang gelombang cahaya dijalankan ke atas mangkin TiO₂ dop Fe³⁺ dengan nisbah optimum, 1:0.0005. Dari pada Rajah 5.0, dapat dilihat peratus degradasi benzena meningkat dengan penurunan panjang gelombang cahaya. Hampir 100% gas benzena didegradasi dalam masa 25 minit menggunakan cahaya 254 nm dan 55 minit apabila digunakan cahaya 354 nm. Cahaya dengan panjang gelombang 400–450 nm hanya mendegradsasi 20% benzena dalam masa dua jam.

Tenaga foton yang lebih tinggi (λ lebih pendek) akan menghasilkan jumlah pasangan e⁻ - h⁺ yang lebih banyak. Akibatnya kadar pengoksidaan benzena turut meningkat dengan penjanaaan lebih banyak radikal hidroksil melalui Persamaan (3).

Walaupun peratus degradasi benzena sangat tinggi dicapai dengan cepat menggunakan cahaya 254 nm, keutamaan perlu diberikan kepada cahaya nampak. Cahaya 254 nm atau dengan panjang gelombang yang lebih rendah diketahui bahaya kepada kesihatan. Hofmann *et al.* [16] mendapati titanium yang didop dengan logam peralihan dapat meningkatkan julat kawasan serapan ke kawasan nampak, walau



Rajah 5 Kesan panjang gelombang cahaya ke atas degradasi foto benzena

bagaimanapun dalam kajian ini fenomena ini tidak berlaku. Penurunan aktiviti mangkin berlaku apabila lampu >400 nm digunakan dalam degradasi foto benzena.

4.0 KESIMPULAN

Peningkatan aktiviti TiO_2 , yang agak tinggi, setelah didop dengan Fe^{3+} , jelas menunjukkan keupayaan teknik pendop meningkatkan aktiviti foto TiO_2 . Melalui proses pendop masa hayat pasangan $e^- - h^+$ dapat ditingkatkan. Kewujudan satu nilai optimum bagi kedua-dua bahan pendop dan penurunan aktiviti TiO_2 apabila didop dengan Cu^{2+} menunjukkan bahawa pemilihan jenis dan kepekatan bahan pendop perlu diberi perhatian.

Walau bagaimanapun, daripada hasil kajian jelas menunjukkan bahawa kaedah pemangkinan foto TiO_2 dengan pendop berpotensi merawat udara yang tercemar dengan benzena atau lain-lain sebatian hidrokarbon.

5.0 PENGHARGAAN

Setinggi-tinggi penghargaan diberikan kepada Universiti Teknologi Malaysia (Basiswa UTM) dan AIST, MITI, Jepun (Grant Penyelidikan).

RUJUKAN

- [1] Tanaka, K., and T. Hisanaga. 1994. Photodegradation of Chlorofluorocarbon Alternatives on Metal Oxide. *Solar Energy*. 52(5): 447 – 450.

- [2] Peral, J., and D. F. Ollis. 1992. Heterogeneous Photocatalytic Oxidation of Gas-Phase Organics for Air Purification: Acetone, 1-Butanol, Butyraldehyde, Formaldehyde and m-Xylene Oxidation. *J. Catalysis*. 136: 554 – 565.
- [3] Yamezaki-Nishida, S., K. J. Nagano, L. A. Phillip, S. Cervera-March, and M. A. Anderson. 1993. Photocatalytic Degradation of Trichloroethylene in the Gas-Phase Using Titanium Dioxide Pellets. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 70: 95 – 99.
- [4] Xianzhi, F., A. Z. Walter, and M. A. Anderson. 1995. The gas-phase photocatalytic mineralization of benzene on porous titania-based catalysts. *Applied Catalysis B: Environment*. 6: 209 – 224.
- [5] Kato, K., A. Tsuzuki, H. Taoda, Y. Torii, T. Kato, and Y. Butsugan. 1994. Crystal structure of TiO₂ thin coatings prepared from the alkoxide solution via the dip-coating technique affecting the photocatalytic decomposition of aqueous acetic acid. *J. Material Science*. 29: 5911 – 5915.
- [6] Yamashita, H., Y. Ichihashi, M. Harade, G. Stewart, M. A. Fox, and M. Anpo. 1996. Photocatalytic Degradation of 1-Octanol on Anchored Titanium Oxide and in TiO₂ Powder Catalysts. *J. Catalysis*. 158: 97 – 101.
- [7] O`Shea, K. E., I. Garcia, and M. Aguilar. 1997. TiO₂ Photocatalytic Degradation of Dimethyl- and Diethyl-MethylPosphonate, effect of catalyst and Environment factors. *Res. Hem. Inermed.* 23(4): 325 – 339.
- [8] Hidaka, H., K. Nohara, and J. Zhao. 1992. Photo-oxidation degradation of the pesticide permethrin catalysed by irradiated TiO₂ semiconductor slurries in aqueous media. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 64: 247 – 254.
- [9] Okamoto, K., Y. Yamamoto, H. Tanaka, M. Tanaka, and A. Itaya. 1985. Heterogeneous Photocatalytic Decomposition of Phenol over TiO₂ Powder. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 58: 2015 – 2022.
- [10] Ibusuki, T., and K. Takeuchi. 1986. Toluene oxidation on UV-irradiated titanium dioxide with and without O₂, NO₂ and H₂O at ambient temperature. *Atmos. Environ.* 20(9): 1711 – 1755.
- [11] Rothenberger, G., J. Moser, M. Gratzel, N. Serpone, and D. K. Sharma. 1985. Charge Carrier Trapping and Recombination Dynamics in Small Semiconductor Particles. *J. Am. Chem. Soc.* 107: 8054 – 8059.
- [12] Choi, W., A. Termin, and M. R. Hoffman. 1994. The Role of Metal Ion Dopants in Quantum -Sized TiO₂: Correlation between Photoreactivity and Charge Carrier Recombination Dynamics. *J. Phys. Chem.* 98: 13669 – 13679.
- [13] Litter, M. I. 1999. Heterogeneous Photocatalysis Transition Metal ions in Photocatalytic System. *Applied Catalysis B: Environment*. 23: 89 – 114.
- [14] Palmiso, L., V. Augugliaro, A. Sclafani, and M. Schiaveleo. 1988. Activity of Chromium Ion-Doped Titania for the Dinitrogen Photoreduction to Ammonia and for the Phenol Photodegradation. *J. Phys. Chem.* 92(23): 987 – 990.
- [15] Martin, S. T., C. L. Morrison, and M. R. Hoffman. 1994. Photochemical Mechanism of Sized-Quantized Vanadium-Doped TiO₂ Particles. *J. Phys. Chem.* 98: 13695 – 13704.
- [16] Hoffman, M. R., S. T. Martin, W. Choi, and D. W. Baheman. 1995. Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis. *Chem. Rev.* 95: 69 – 96.
- [17] Brezova, V., A. Blazkova, E. Borosova, M. Ceppan, and R. Fiala. 1995. The Influence of Dissolved Metal Ions on the Photocatalytic Degradation of Phenol in Aqueous TiO₂ Suspensions. *J. Molecular Catalysis A: Chemical*. 98: 109 – 116.
- [18] Brinker, C. J., A. J. Hurd, G. C. Frye, P. R. Schunk, and C. S. Ashley. 1991. Sol-Gel Thin Film Formation. *Ceramic Society of Japan*. 99: 862 – 877.