



## PENGARUH KONSENTRASI GLISEROL PADA CAMPURAN GLISEROL-AIR UNTUK PRODUKSI HIDROGEN SECARA FOTOKATALISIS

### The Effect Of Gliserol Concentration On Gliserol-Water Mixture For Hydrogen Production by Photocatalysis

Agus Salim Afrozi

Program Studi Teknik Kimia, Fakultas Teknik, Universitas Pamulang

#### ABSTRAK

Pengaruh konsentrasi gliserol juga diamati dalam pengujian untuk melihat produksi hidrogen. Prekursor yang digunakan adalah  $\text{TiO}_2$  degussa P-25. Fotokatalis diberi dopan Cu, dengan metode impregnasi untuk Cu. Hasil analisa XRD menunjukkan, fotokatalis  $\text{TiO}_2$  termodifikasi berukuran nanometer dengan rentang 16 nm sampai dengan 23 nm, sedangkan analisa DRS menunjukkan  $\text{TiO}_2$  yang didopan dengan Cu dapat merespon aktif pada sinar tampak. Hasil pengujian menunjukkan fotokatalis  $\text{TiO}_2$  termodifikasi Cu mampu menghasilkan hidrogen lebih banyak dibanding  $\text{TiO}_2$  degussa P-25, sebesar 10 kali untuk dopan Cu(5%) dan N. Sampai rentang 50%v, kenaikan produksi hidrogen sebanding dengan kenaikan konsentrasi gliserol.

**Kata kunci :** Hidrogen, gliserol, fotokatalis, nanokomposit,  $\text{TiO}_2$ , water splitting

#### ABSTRACT

*The effect of glycerol concentration was also observed in the test to see the production of hydrogen. The precursor used is  $\text{TiO}_2$  degussa P-25. Photocatalysts were given Cu dopants, with impregnation methods for Cu. The XRD analysis showed that nanometer modified  $\text{TiO}_2$  photocatalysts ranged from 16 nm to 23 nm, while the DRS analysis showed that  $\text{TiO}_2$ , which was doped with Cu, responded actively to visible light. The test results showed that Cu-modified  $\text{TiO}_2$  photocatalysts were able to produce more hydrogen than  $\text{TiO}_2$  degussa P-25, 10 times for Cu dopants (5%) and N. Up to 50% v range, the increase in hydrogen production was proportional to the increase of glycerol concentration.*

**Keywords :** Hydrogen, glycerol, photocatalyst, nanocomposite,  $\text{TiO}_2$ , water splitting

#### PENDAHULUAN

Salah satu sumber energi alternatif masa depan yang sangat potensial adalah hidrogen. Hidrogen merupakan bahan bakar yang ramah lingkungan karena tidak menghasilkan polutan atau gas rumah kaca seperti  $\text{NO}_x$ , CO dan  $\text{CO}_2$  ketika dibakar [1, 2]. Kebutuhan hidrogen di berbagai jenis industri terus mengalami peningkatan, terutama dengan berkembangnya industri fuel cell yang membutuhkan  $\text{H}_2$

sebagai bahan bakar [3]. Berbagai upaya untuk memproduksi hidrogen telah banyak dilakukan, namun hingga saat ini sekitar 95%  $\text{H}_2$  masih diproduksi dari bahan bakar berbasis fosil melalui proses pirolisis atau steam reforming [adhikara, Iriondo] dan hanya sekitar 5% yang diproduksi melalui sumber terbarukan. Salah satu teknologi yang digunakan adalah melalui proses elektrolisis air [4]. Kedua jenis proses tersebut masih merupakan teknologi antara

karena membutuhkan energi yang besar untuk memproduksi hidrogen [5]. Disamping itu hidrogen dapat diproduksi pula dari berbagai sumber terbarukan seperti turunan biomassa (gliserol) yang dihasilkan sebagai produk samping biodiesel.

Gliserol merupakan produk samping yang dihasilkan dari produksi biodiesel yaitu sekitar 10% berat biodiesel. Dengan meningkatnya produksi biodiesel di berbagai negara termasuk Indonesia, maka pasokan gliserol akan berlimpah sementara kebutuhan gliserol di seluruh dunia sangat terbatas. Hal ini akan menurunkan sisi ekonomisnya dan cenderung akan menjadi limbah pabrik biodiesel serta menambah beban biaya produksi [1]. Dengan pemanfaatan gliserol sebagai sumber produksi hidrogen, diharapkan merupakan salah satu solusi peningkatan sisi ekonomis dari gliserol.

Berbagai teknologi konvensional telah dikembangkan untuk menkonversi senyawa turunan biomassa (termasuk gliserol), diantaranya adalah steam reforming, autothermal reforming, liquid reforming dan pyrolysis. Metode-metode ini masih memiliki banyak kelemahan yaitu selektivitas H<sub>2</sub> yang rendah, perlu energi yang sangat besar atau memerlukan oksigen murni yang mahal [5]. Oleh karena itu perlu dicari alternatif proses atau teknologi yang murah, hemat energi serta ramah lingkungan. Salah satu alternatif menghasilkan hidrogen dari gliserol adalah dengan metode fotokatalisis.

Dalam proses fotokatalisis untuk produksi hidrogen dari gliserol dan air, digunakan bahan semikonduktor TiO<sub>2</sub>. Dibandingkan dengan bahan semikonduktor yang lain, TiO<sub>2</sub> dikenal memiliki berbagai keunggulan penting, terutama untuk aplikasi produksi hidrogen dari air (water splitting) ini antara lain: memiliki kestabilan yang tinggi, ketahanan terhadap korosi, ketersediaan yang

melimpah di alam dan harga yang relatif rendah [6].

Proses fotokatalisis yang memanfaatkan energi foton (bukan energi termal) dan katalis TiO<sub>2</sub> sangat potensial diaplikasikan untuk mengkonversi gliserol dan air menjadi hidrogen secara efektif. Disamping ramah lingkungan, reformasi fotokatalisis tersebut merupakan proses yang hemat energi karena energi foton dapat diperoleh dari lampu UV atau sinar matahari pada kondisi ambien (tekanan dan suhu ruang). Reaksi fotokatalisis di permukaan TiO<sub>2</sub> dapat menghasilkan pasangan elektron (e<sup>-</sup>) dan hole (h<sup>+</sup>). Elektron akan mereduksi air menjadi H<sub>2</sub> (water splitting) dan hole akan mengoksidasi gliserol. Kedua proses tersebut (oksidasi-reduksi) akan bersinergi dalam menghasilkan hidrogen secara lebih efektif.

Upaya merekayasa katalis TiO<sub>2</sub> untuk meningkatkan kinerjanya dalam memproduksi hidrogen dari gliserol dan air telah banyak dilakukan. Diantaranya dengan merubah ukuran katalis menjadi berukuran nano. Dengan mendesain partikel nano dalam komposit memungkinkan untuk meningkatkan sifat katalis dari fotokatalis. Partikel-partikel yang berukuran nano itu mempunyai luas permukaan interaksi yang tinggi. Makin banyak partikel yang berinteraksi, kian tinggi pula kinerja dari katalis.

Upaya merekayasa katalis TiO<sub>2</sub> yang lain adalah dengan menambah dopan pada katalis TiO<sub>2</sub>. Dopan yang digunakan dapat dibagi menjadi dua jenis yaitu dopan logam dan non-logam. Dopan non-logam digunakan untuk memodifikasi energy band gap TiO<sub>2</sub> sehingga dapat aktif terhadap sinar tampak. Substitusi dopan N pada katalis TiO<sub>2</sub> merupakan yang paling efektif digunakan untuk menurunkan energi band gap tersebut. Asahi (2001) melaporkan bahwa pencampuran p states dari N dengan 2p dari O dapat menaikkan pita valensi untuk dapat memperkecil band gap dari

TiO<sub>2</sub>, sementara posisi dari pita konduksi tetap. Hal ini menyebabkan fotokatalis TiO<sub>2</sub> lebih aktif terhadap sinar tampak [3]. Namun demikian, Jinlong (2010) melaporkan bahwa penambahan dopan N ke dalam sistem fotokatalis TiO<sub>2</sub> menjadi komposit N-TiO<sub>2</sub> masih memiliki berbagai kendala seperti sulitnya menghasilkan katalis komposit dengan konsentrasi N yang tinggi, rendahnya aktivitas fotokatalitik pada rentang panjang gelombang UV, ketidakstabilan spesi N dalam sistem katalis setelah proses fotokatalisis, lemahnya daya oksidasi hole yang dihasilkan dan tingginya laju rekombinasi sebagai akibat menyempitnya band gap dan faktor impurity katalis [8].

Fungsi dopan logam adalah sebagai electron trapping dapat meningkatkan aktifitas fotokatalitik. Dopan logam yang paling banyak digunakan adalah logam Pt. Namun tingginya harga Pt merupakan hambatan dalam penggunaannya sehingga perlu dicari alternatif pengganti logam lain sebagai doping TiO<sub>2</sub> diantaranya dengan Cu.

Upaya menggabungkan dopan N yang berfungsi untuk meningkatkan aktivitas fotokatalis TiO<sub>2</sub> pada radiasi sinar tampak dengan dopan logam yang berfungsi untuk mencegah rekombinasi antara elektron dan hole untuk aplikasi produksi hidrogen dari gliserol dan air, belum banyak diteliti. Pada penelitian ini, TiO<sub>2</sub> akan dimodifikasi dengan dopan non logam N (nitrogen) dan logam Cu. Penambahan dopan tambahan Cu pada sistem katalis N-TiO<sub>2</sub> diduga akan meningkatkan kinerja proses reformasi-fotokatalisis dalam aplikasinya untuk produksi hidrogen dari gliserol dan air. Penambahan dopan Cu di satu sisi dapat berfungsi sebagai inti aktif proses reformasi gliserol sekaligus sebagai electron trapper untuk mencegah rekombinasi electron-hole sehingga dapat meningkatkan kinerja fotokatalitik dalam mengkonversi gliserol menjadi hidrogen. Di sisi lain, penambahan

dopan Cu dapat meningkatkan stabilitas spesi nitrogen dalam sistem katalis nanokomposit yang akan dipreparasi.

## **BAHAN DAN METODE**

### **Preparasi Katalis Cu-N-TiO<sub>2</sub>**

Preparasi Cu-N-TiO<sub>2</sub> (M=Pt,Cu, Ni) dilakukan dengan 2 tahap yaitu preparasi dopan Cu terhadap TiO<sub>2</sub> dilanjutkan dengan preparasi dopan N terhadap M-TiO<sub>2</sub>. Preparasi Cu-TiO<sub>2</sub> dilakukan dengan 2 metode yaitu metode impregnasi untuk dopan Cu dengan variasi komposisi 1-10% menggunakan precursor Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.3H<sub>2</sub>O (Merck 99%). Metode dopan N dilakukan menggunakan larutan NH<sub>3</sub> (25%w), sedangkan bahan awal TiO<sub>2</sub> digunakan TiO<sub>2</sub> komersial Degussa P25.

Metode impregnasi dilakukan dengan cara TiO<sub>2</sub> dan bahan precursor dengan perbandingan berat tertentu, dimasukkan dalam 100 mL air demin (air bebas mineral), diaduk hingga membentuk larutan suspensi dan dilanjutkan dengan ultrasonifikasi selama 1 jam. Larutan suspensi dipanaskan di atas hot plate-stirrer, pada suhu 90oC selama 1 jam. Selanjutnya dilakukan pengeringan dalam furnace pada suhu 130oC selama 1 jam.

Metode dopan N dilakukan dengan merendam Cu-TiO<sub>2</sub> dalam larutan 0,5 M NH<sub>3</sub> selama 24 jam, selanjutnya larutan suspensi dipisah dengan centrifuge selama 15 menit dan dilakukan pengeringan dalam furnace pada suhu 130oC selama 1 jam. Kalsinasi dilakukan terhadap katalis Cu-N-TiO<sub>2</sub> yang diperoleh pada suhu 500oC selama 1 jam.

### **Karakterisasi Katalis Cu-N-TiO<sub>2</sub>**

Karakterisasi DRS dilakukan menggunakan Spectrophotometer merk SHIMADZU type UV2450 yang dilengkapi dengan sphere terintegrasi untuk merekam diffuse reflectance spectra dan data absorbansi

sampel yang diamati. Spektrum reflektan dianalisis pada kondisi ambient pada panjang gelombang 200-700 nm.

Karakterisasi XRD bertujuan mengidentifikasi struktur kristal dari katalis Cu-N-TiO<sub>2</sub> dengan kandungan jenis dopan dan komposisi yang bervariasi, menggunakan XRD merk PHILIPS type APD 1710 dengan tabung anode Cu ( $\lambda=0,154184$ ). Tabung XRD dijalankan pada tegangan 40 kV dan arus sebesar 20 mA, step size 0,02o dan time per step diatur pada 1,0 detik,  $2\theta=10-80o$ . Ukuran kristal juga diperoleh dari setengah lebar puncak maksimum dari XRD menggunakan persamaan Scherrer.

Karakterisasi SEM/EDS dilakukan untuk mempelajari morfologi permukaan dan menentukan komposisi kimia dari katalis Cu-N-TiO<sub>2</sub>, menggunakan alat SEM/EDS merk JEOL, type JSM 6510 LA, dengan perbesaran 2000-50000x.

### Reaksi Fotokatalisis

Reaksi fotokatalisis dilakukan dalam reaktor fotokatalisis yang bekerja secara kontinyu. Reaktor yang digunakan adalah reaktor pyrex yang dilengkapi dengan magnetic stirrer. Reaktor berada di dalam kotak uji yang dilengkapi dengan fitting lampu yang merupakan tempat penyangga lampu yang digunakan sebagai sumber foton, baik lampu UV ataupun lampu sinar tampak (sesuai kebutuhan). Sebelum dilakukan pengujian produksi hidrogen, dilakukan terlebih dahulu purging pada udara dalam kotak uji agar oksigen yang terkandung pada sistem uji hilang. Purging dilakukan dengan mensirkulasikan gas Argon dengan tekanan 35 Torr.

Pengujian kinerja katalis dilakukan di dalam fotoreaktor dengan reaktan campuran air

dan gliserol sebanyak 500 ml dengan konsentrasi gliserol 0%, 10%, 20% dan 50%. Ke dalamnya dimasukkan katalis yang telah dipreparasi dengan divariasikan jenis dan loading-nya. Wadah tempat uji diletakkan di atas magnetic stirrer agar dapat diaduk untuk meningkatkan kinetika reaksi. Setelah itu, lampu sinar tampak dinyalakan sehingga aktivitas fotokatalisis dimulai. Lamanya waktu reaksi adalah 5 jam.

Pengukuran konsentrasi hidrogen dilakukan dengan menggunakan Gas Chromatograph Thermal Conductivity Detector (GC TCD) secara online. Sampel gas diambil setiap selang waktu 1 jam kemudian komposisi tersebut dianalisa dengan Gas Chromatograph.

## HASIL DAN PEMBAHASAN

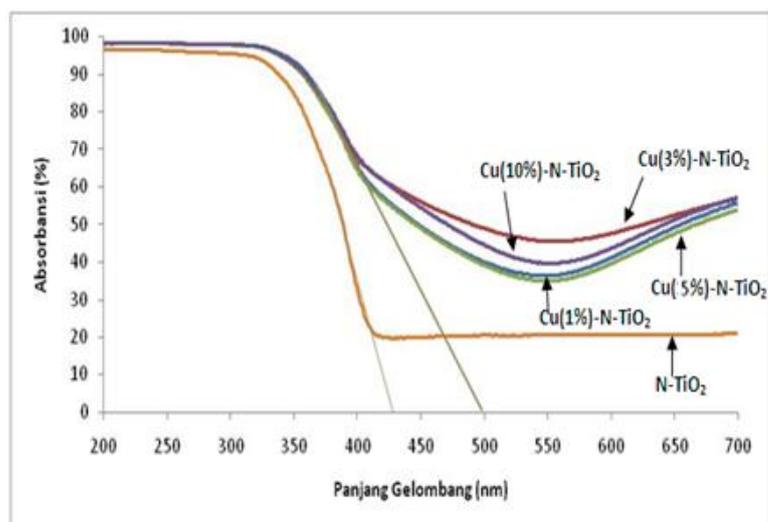
### Karakterisasi Katalis Cu-N-TiO<sub>2</sub>

Spektra DRS dari katalis yang dipreparasi berdasarkan variasi jenis dan komposisi dopan pada TiO<sub>2</sub> dapat dilihat pada gambar 1.

Dari hasil DRS terlihat bahwa dopan Cu menyebabkan peningkatan absorbansi katalis Cu-N-TiO<sub>2</sub> ke arah pita cahaya sinar tampak, sehingga katalis memiliki kemampuan lebih untuk menyerap cahaya pada panjang gelombang yang lebih tinggi.

Melalui karakterisasi DRS juga dapat diperoleh nilai *band gap* katalis. Pada tabel 1 terlihat bahwa penambahan dopan Cu (1-10%), meningkatkan pita absorbansi katalis 500 nm serta menurunkan nilai *band gap* katalis 2,47 eV.

Tidak signifikannya pengaruh penambahan Cu terhadap peningkatan pita absorbansi katalis dan penurunan nilai band



Gambar 1. Spektra DRS dari katalis  $\text{TiO}_2$  yang dimodifikasi:  $\text{N-TiO}_2$  dan  $\text{Cu-N-TiO}_2$

Tabel 1. Energi *band gap* katalis  $\text{TiO}_2$  termodifikasi

Sampel	Panjang gelombang sorbansi (nm)	Energi band gap (eV)
Degussa P25*	377	3,28
$\text{N-TiO}_2$	425	2,91
$\text{Cu(1%)-N-TiO}_2$	500	2,47
$\text{Cu(3%)-N-TiO}_2$	500	2,47
$\text{Cu(5%)-N-TiO}_2$	500	2,47
$\text{Cu(10%)-N-TiO}_2$	500	2,47

\*Slamet, 2004

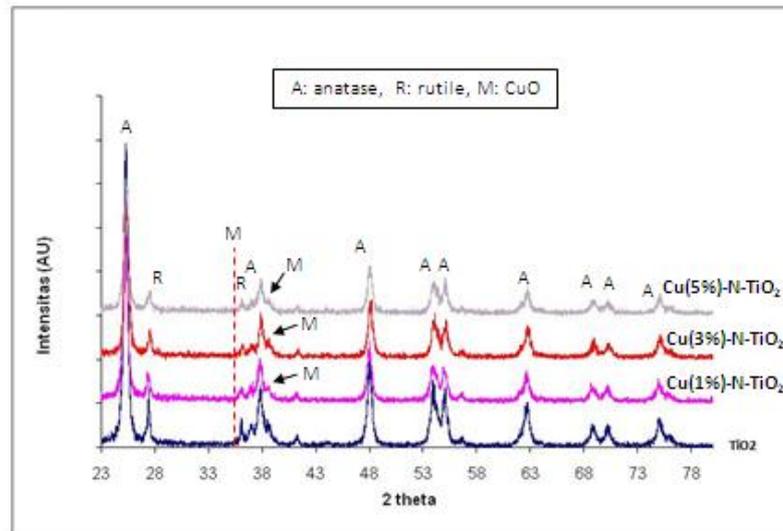
gap katalis disebabkan belum terbentuknya kristal  $\text{CuO}$  dengan baik atau terbentuk kristal tetapi dengan jumlah yang masih sangat sedikit, hal ini terbukti pada hasil XRD. Pola difraksi dari katalis  $\text{Cu-N-TiO}_2$  dengan variasi dopan dan komposisinya dapat dilihat pada

gambar 2. Pada gambar terlihat puncak-puncak di  $2\theta$  pada  $25,3^\circ$ ,  $38,0^\circ$ ,  $48,3^\circ$ ,  $54,8^\circ$ ,  $55,8^\circ$ ,  $62,58^\circ$ ,  $67,21^\circ$ ,  $68,79^\circ$ ,  $75,18^\circ$  yang merupakan difraksi dari bidang (101), (004), (200), (105), (211), (204), (116), (220) dan (215) dari anatase  $\text{TiO}_2$  [9].

Struktur kristal  $\text{CuO}$  ( $2\theta = 35,6^\circ$ ) muncul pada  $\text{Cu-N-TiO}_2$  dengan konsentrasi Cu 1-5%, dengan puncak masih sangat kecil, sehingga disimpulkan kristal  $\text{CuO}$  yang terbentuk masih sangat sedikit

Dari tabel 2 dapat disimpulkan bahwa variasi dopan tidak memiliki pengaruh yang signifikan terhadap ukuran kristal dari katalis (16-23 nm).

Modifikasi katalis tidak banyak merubah komposisi kristal anatase dan rutile, hal ini disebabkan karena semua katalis dilakukan perlakuan yang sama, kalsinasi pada suhu  $500^\circ\text{C}$  selama 1jam. Pola SEM dari *powder*  $\text{TiO}_2$  doped N dan Cu pada gambar 4 memperlihatkan bahwa pada konsentrasi 1% Cu ukuran butir nampak cukup besar dengan ukuran yang tidak merata sedangkan pada loading Cu 3% terlihat ukuran butir relatif lebih kecil,

Gambar 2. Pola difraksi XRD katalis  $\text{TiO}_2$  dan  $\text{Cu-N-TiO}_2$ Tabel 2. Hasil Karakterisasi XRD pada katalis  $\text{TiO}_2$  dan  $\text{Cu-N-TiO}_2$ 

Sampel	Ukuran Kristal (nm)	fraksi rutile	fraksi anatase
$\text{TiO}_2$	17,61	0,19	0,81
$\text{Cu(1%)-N-TiO}_2$	18,43	0,18	0,82
$\text{Cu(5%)-N-TiO}_2$	17,61	0,18	0,82
$\text{Cu(10%)-N-TiO}_2$	22,64	0,19	0,81

dengan sebaran yang merata. Pada loading 5% Cu dan 10% terlihat ukuran butir relatif kecil dibandingkan konsentrasi yang lainnya, juga terlihat berpori. Tidak banyak terlihat perbedaan antara loading Cu 5% dan 10%.

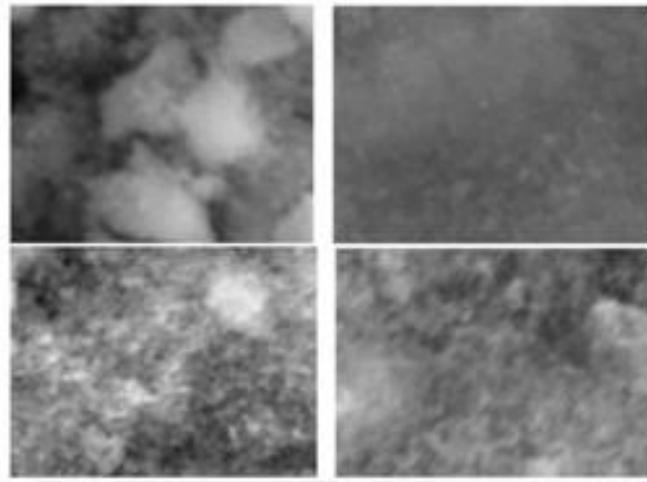
Hasil EDS pada tabel 3 memperlihatkan jumlah N terdopan pada  $\text{Cu-N-TiO}_2$  berturut-turut adalah sebesar 4,9-9,4. Berarti lebih tinggi dibandingkan N terdopan pada  $\text{N-TiO}_2$  yang besarnya 0,8%. Hal ini sesuai apa yang dipaparkan oleh Jinlong (2110) bahwa level doping N biasanya sangat rendah pada sistem komposit  $\text{N-TiO}_2$  dan penambahan dopan kedua dapat meningkatkan jumlah spesi nitrogen yang menyisip di kisi  $\text{TiO}_2$ [8].

## Uji Kinerja

### Pengaruh Konsentrasi Gliserol

Pengaruh konsentrasi gliserol diamati dari hasil pengujian produksi hidrogen dengan variasi konsentrasi gliserol dalam campuran air-gliserol sebesar 10%, 20% dan 50% volume. Volume campuran untuk setiap variasi adalah 500 mL dan katalis yang digunakan adalah 0,5 gram serta iradiasi menggunakan sinar tampak.

Terlihat dari tabel 3 bahwa konsentrasi dopan N tertinggi diperoleh pada loading Cu 5%. Pengujian ini menggunakan fotokatalis  $\text{Cu(5%)-N-TiO}_2$  dengan  $V_{\text{campuran}} = 500$  mL, katalis = 0,5 gram  $\text{Cu(5%)-N-TiO}_2$ , menggunakan sumber foton visible.



Gambar 3. Topografi SEM Cu-N-TiO<sub>2</sub>: (i) Cu 1% (ii) Cu 3% (iii) Cu 5% (iv) Cu 10%

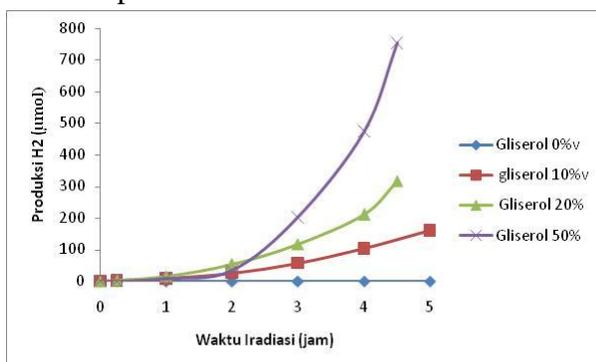
Tabel 3. Konsentrasi dopan N Hasil Karakterisasi EDS pada katalis N-TiO<sub>2</sub> dan Cu-N-TiO<sub>2</sub>

Sampel	N terdopan (%)	Tingkat Keberhasilan (%)
N-TiO <sub>2</sub>	0,8	2,2
Cu(1%)-N-TiO <sub>2</sub>	4,9	13,6
Cu(3%)-N-TiO <sub>2</sub>	7,4	20,4
Cu(5%)-N-TiO <sub>2</sub>	9,4	26
Cu(10%)-N-TiO <sub>2</sub>	5,4	15

Berdasarkan gambar 4 di atas, memperlihatkan bahwa konsentrasi gliserol yang paling tinggi dalam produksi hidrogen adalah konsentrasi gliserol 50% volume. Kemudian disusul oleh konsentrasi gliserol 20% volume dan 10% volume.. Setelah 4 jam reaksi, masing-masing konsentrasi dapat memproduksi hidrogen hingga 473  $\mu\text{mol}$ , 212  $\mu\text{mol}$  dan 57  $\mu\text{mol}$ . Dapat disimpulkan untuk rentang konsentrasi gliserol hingga 50% volume, jumlah hidrogen yang terbentuk sebanding dengan jumlah gliserol yang dicampur dalam air. Dimana tren data memperlihatkan bahwa produksi hidrogen setiap jam terus meningkat.

Dari gambar tersebut, dapat dilihat pula bahwa untuk reaksi *water splitting* tanpa menggunakan *sacrificial agent* (konsentrasi gliserol 0%), tidak terbentuk hidrogen sama sekali. Hal ini disebabkan oleh terjadinya rekombinasi di permukaan fotokatalis antara elektron dan *hole* yang telah tereksitasi oleh energi foton.

Reaksi pembentukan hidrogen dengan  $\text{TiO}_2$  dari air tanpa menggunakan *sacrificial agent* tidak dapat memisahkan air menjadi  $\text{H}_2$  dan  $\text{O}_2$ . Hal ini disebabkan oleh sebagian besar *hole* yang terbentuk dari eksitasi oleh energi foton akan bereaksi balik dengan elektron yang tereksitasi (reaksi rekombinasi) sehingga waktu keberadaan elektron pada



Gambar 4. Pengaruh Konsentrasi Gliserol dalam Campuran Terhadap Produksi Hidrogen

permukaan katalis menjadi sangat pendek. Hasil penelitian menunjukkan bahwa kedua fotokatalis tersebut tidak dapat menghasilkan hidrogen pada saat diuji pada air murni.

Peranan keberadaan gliserol dalam reaksi *water splitting* secara fotokatalitik dapat dilihat dalam dua aspek. Dalam satu sisi, gliserol merupakan reaktan yang bereaksi dengan air yang memberikan produk hidrogen dan karbon dioksida, seperti yang ada pada reaksi *steam reforming* pada umumnya. Di lain pihak, gliserol bertindak sebagai *sacrificial agent* dalam reaksi fotokatalitik *water splitting*.

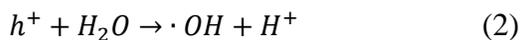
Berdasarkan hasil pengujian yang dilakukan, didapatkan bahwa semakin besar konsentrasi gliserol dalam campuran, maka hidrogen yang terproduksi juga semakin bertambah banyak. Hal ini dikarenakan di dalam campuran reaktan semakin banyak jumlah molekul gliserol yang dapat digunakan untuk bereaksi dengan air secara fotokatalitik. Selain itu dilihat fungsinya sebagai *sacrificial agent*, peningkatan konsentrasi gliserol akan menambah jumlah *elektron donor* yang dapat dioksidasi oleh *hole*.

*Hole*, yang bersama dengan elektron merupakan hasil eksitasi fotokatalis dari energi foton, akan terokupasi untuk mengoksidasi gliserol, dan electron akan lebih bebas untuk mereduksi air. Kedua reaksi tersebut, baik reduksi maupun oksidasi, berkontribusi secara langsung dalam memproduksi hidrogen. Terokupasinya elektron dan *hole* untuk melakukan reaksi reduksi dan oksidasi ini

akan memperkecil frekuensi terjadinya rekombinasi di permukaan antara elektron dan *hole*, sehingga reaksi rekombinasi antara *hole* dengan elektron dapat diminimalisasi.

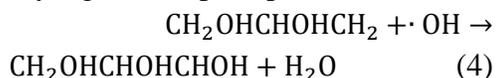
Ditinjau dari mekanisme reaksi fotokatalitik, reaksi fotokatalitik antara gliserol dan air dapat menghasilkan hidrogen lebih banyak dibandingkan dengan menggunakan air saja. Hal ini disebabkan oleh oksidasi gliserol oleh *hole* membentuk beberapa senyawa intermediet yang diikuti dengan pembentukan produk samping berupa gas hidrogen. Namun dalam penelitian ini, hidrogen hasil samping tersebut tidak diidentifikasi secara terpisah.

Mekanisme yang terjadi seperti yang dijelaskan oleh Li (2009) adalah reaksi diawali dengan eksitasi  $TiO_2$  dengan energi foton sehingga terbentuk elektron dan *hole*. *Hole* yang terbentuk akan bereaksi dengan air membentuk radikal hidroksil, yang merupakan oksidator yang sangat kuat, serta ion hidrogen. Ion hidrogen tersebut akan direduksi oleh elektron menjadi gas hidrogen [10]. Reaksi yang terjadi adalah:

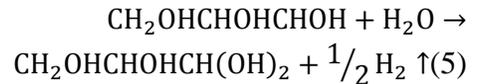


Langkah-langkah reaksi gliserol dengan radikal hidroksil hingga menjadi hidrogen adalah sebagai berikut:

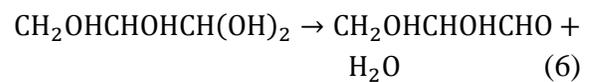
1. Gliserol akan bereaksi dengan radikal hidroksil membentuk senyawa intermediet seperti yang terlihat pada persamaan reaksi.



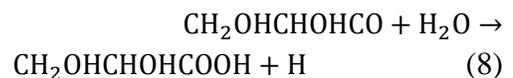
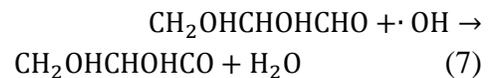
2. Senyawa intermediet tersebut akan bereaksi dengan air membentuk  $CH_2OHCHOHCH(OH)_2$  dan  $H\cdot$  sehingga terbentuk hidrogen.



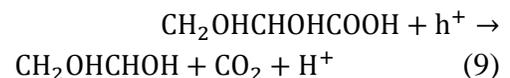
3. Senyawa intermediet yang terbentuk ini tidak stabil, dan akan berubah menjadi aldehid.



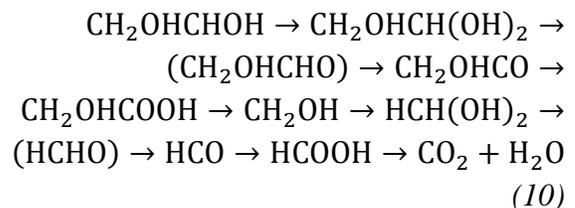
4. Radikal  $\cdot OH$  dapat bereaksi terus menerus dengan aldehid yang terbentuk.



5. Gugus karboksil yang terbentuk akan teroksidasi oleh *hole* sehingga mengalami dekarboksilasi.



6. Senyawa  $CH_2OHCHOH$  yang terbentuk akan mengulangi reaksi-reaksi di atas, sehingga terbentuk karbondioksida dan air.



## Kesimpulan

Dari penelitian yang dilakukan didapatkan kesimpulan, antara lain:

1. Pemberian dopan nitrogen pada fotokatalis  $TiO_2$  mampu menggeser panjang

gelombang absorbansi secara cukup signifikan hingga fotokatalis mampu teraktivasi dalam sinar tampak dan mampu meningkatkan kinerja katalis  $\text{TiO}_2$  dalam memproduksi hidrogen dari gliserol dan air sebesar 4 kalinya.

2. Pemberian dopan Cu mempengaruhi besarnya konsentrasi N yang mampu terdopan dalam  $\text{TiO}_2$ , dengan kondisi optimum pada loading Cu 5%.
3. Untuk rentang konsentrasi gliserol hingga 50% volume, jumlah hidrogen yang terbentuk sebanding dengan jumlah gliserol yang dicampur dalam reaktan.

#### DAFTAR PUSTAKA

- [1] Daskalaki, Vasileia M., Kondarides, Dimitris I. 2008. *Efficient production of hydrogen by photo induced reforming of glycerol at ambient conditions*. J. Catal., Volume 144, 75-80
- [2] Iriondo A., Barrio V.L., Cambra J.F., Arias P.L., Güemez M.B., Navarro R.M., Sanchez-Sanchez M.C., Fierro J.L.G. 2009. *Influence of  $\text{La}_2\text{O}_3$  modified support and Ni and Pt active phases on glycerol steam reforming to produce hydrogen*. J Catal. Commun., xxx-xxx
- [3] Adhikari, Sushil, Fernando, Sandun D., Haryanto, Agus. 2008. *Hydrogen production from glycerin by steam reforming over nickel catalysts*. J. Renew. Ener., Volume 33, 1097–1100
- [4] Radecka M., Rekas M., Trenczek-Zajac A., Zakrzewsk K. 2008. *Importance of the band gap energy and flat band potential for application of modified  $\text{TiO}_2$  photoanodes in water photolysis*. J. Power Sources, Volume 181, 46-55
- [5] Nianjun Luo, Zheng Jiang, Huahong Shi, Fahai Cao, Tiancun Xiao, Edwards P.P. 2009. *Photo-catalytic conversion of oxygenated hydrocarbons to hydrogen over heteroatom-doped  $\text{TiO}_2$  catalysts*. J Catal., Volume 34, 125–129
- [6] Ryo baba, Seiichiro Nakabayashi, Akira Fujishima. 1985. *Investigation of the Mechanism of Hydrogen Evolution during Photocatalytic water decomposition on metal loaded semiconductor Powders*. J. Phys Chem., Volume 89, 1902-1905
- [7] Asahi R., Morikawa T., Ohwaki T., Aoki K., Taga Y. 2001. *Visible-light photocatalysis in nitrogen-doped titanium oxides*. Science, Volume 293, 269–271
- [8] Jinlong Zhang, Yongmei Wu, Mingyang Xing, Leghari, Sajjad Ahmed Khan, Sajjad Shamila. 2010. *Development of modified N doped  $\text{TiO}_2$  photocatalyst with metals, nonmetals and metal oxides*. Energy Environ. Sci., Volume 3, 715-726
- [9] Khan M.A., Akhtar M.S., Woo S.I, Yang O-Bong. 2008. *Enhanced photoresponse under visible light in Pt ionized  $\text{TiO}_2$  nanotube for the photocatalytic splitting of water*. Catalysis Com., Volume 10, 1-5
- [10] Li M., Li Y.X., Peng Shaoqin, Lu G.X., Li S. 2009. *Photocatalytic hydrogen generation using glycerol wastewater over  $\text{Pt/TiO}_2$* . Front. Chem. China, Volume 4, Issue 1, 32