

Perbandingan Nanokristal Titanium Dioksida Metode Hidrotermal dengan P25 Degussa untuk Uji Fotokatalitik Arsenik

Comparison of Titanium Dioxide Nanocrystal with Hydrothermal Method and P25 Degussa for Photocatalytic Arsenic

Diana Rakhmawaty E*; Astri Aldelina; Atiek Rostika N

Departemen Kimia, Fakultas MIPA, Universitas Padjadjaran, Bandung-Indonesia

*Korespondensi: diana.rahmawati@unpad.ac.id

Abstrak: Arsenik merupakan salah satu dari 10 bahan kimia yang berbahaya terhadap kesehatan manusia menurut WHO. Arsenik yang berbahaya terhadap kesehatan manusia ini umumnya berada dalam bentuk senyawa anorganik dengan bilangan oksidasi 3 (As(III)). Salah satu metode yang paling dikenal untuk meremediasi As(III) adalah metode oksidasi. Titanium dioksida (TiO₂) dapat digunakan sebagai fotokatalis untuk mengoksidasi As(III). Aktivitas fotokatalitik dari TiO₂ sangat bergantung pada ukuran dan komposisi fase kristalnya. Ukuran kristal TiO₂ yang lebih kecil dapat diperoleh dengan metode hidrotermal. Penelitian ini bertujuan untuk membandingkan fotoaktivitas TiO₂ hasil sintesis dengan P25 Degussa terhadap penurunan kadar As(III). Bahan yang digunakan sebagai prekursor yaitu TiCl₄ serta pelarut H₂SO₄ dan t-butanol. Struktur kristal TiO₂ hasil sintesis yaitu campuran anatase dan rutil dengan komposisi anatase lebih besar dibandingkan rutil. Ukuran kristal TiO₂ hasil penghitungan menggunakan persamaan scherrer menunjukkan ukuran kristal kurang dari 60 nm. Kemampuan TiO₂ hasil sintesis dengan menggunakan H₂SO₄ 2,0 M menurunkan kadar As(III) sebesar 72% melebihi kemampuan P25 Degussa yang menurunkan kadar As(III) sebesar 35%.

Kata kunci: As(III), hidrotermal, fotoaktivitas TiO₂, H₂SO₄, t-butanol

Abstract: Arsenic is one of 10 chemicals which is harmful to human health, according to WHO. Arsenic that harmful to human health is generally in the form of inorganic compounds with oxidation number of 3 (As(III)). One of the best known method to remediate As(III) is an oxidation method. Titanium dioxide (TiO₂) can be used as a photocatalyst to oxidize As(III). The photocatalytic activity of TiO₂ is highly dependent on the size and composition of the crystal phase. Smaller size of TiO₂ crystal can be obtained by using hydrothermal method. This study aimed to compare the synthesized TiO₂ with P25 Degussa to As(III) reduction. Materials used are TiCl₄ as a precursor and H₂SO₄ and t-butanol as solvents. The crystal structure of synthesized TiO₂ is a mixture of anatase and rutile with a greater composition of anatase than rutile. The TiO₂ crystal size is calculated using scherrer equation and showed that the crystal size is less than 60 nm. The ability of synthesized TiO₂ using H₂SO₄ 2.0 M in the reduction of As(III) concentration is 72% exceeded the capability of P25 Degussa is 35%.

Keywords: As(III), hydrothermal, H₂SO₄, t-butanol, TiO₂ photoactivity

PENDAHULUAN

Keberadaan arsenik di dalam air tanah merupakan suatu permasalahan lingkungan yang sangat penting karena dapat berdampak pada kesehatan masyarakat. Efek kesehatan yang dapat ditimbulkan oleh keberadaan arsenik ini meliputi kanker kulit, penyakit kardiovaskular, dan kelainan reproduksi, imunologi dan fungsi neurologis. Penghilangan arsenik di dalam air mentah sering menjadi satu-satunya pilihan untuk memperoleh air bersih yang aman dikonsumsi. Sehingga perlu ditemukan solusi praktis yang efektif dan efisien dalam penghilangan arsenik di dalam air tanah. Menurut Duarte *et al.* (2009), metode penghilangan arsenik yang pernah dilakukan sebelumnya menggunakan teknologi konvensional melalui proses fisika-kimia seperti metode filtrasi, presipitasi, serta

metode adsorpsi dan pertukaran ion menggunakan material padatan seperti besi dan aluminium hidroksida yang memiliki afinitas yang kuat untuk melarutkan arsenik. Akan tetapi, beberapa teknik menunjukkan keterbatasan tertentu seperti: penambahan produk kimia ke dalam air yang kemudian membutuhkan *treatment* pelengkap; efisiensi dan efektivitas yang rendah; dan biaya instalasi serta operasi yang tinggi.

Mekanisme dari oksidasi fotokatalitik TiO₂ terhadap As(III) adalah pembentukan ion superoksida dan spesi utama oksidan yang kemungkinan merupakan radikal hidroksil ($\bullet\text{OH}$) (Sharma & Sohn, 2009). Ukuran partikel yang kecil dan kristalinitas yang tinggi akan meningkatkan performa TiO₂ sebagai fotokatalis. Selain ukuran partikel, bentuk

kristal TiO₂ juga mempengaruhi kemampuan fotoaktivitasnya. Struktur kristal anatase dari TiO₂ menunjukkan aktivitas fotokatalik lebih tinggi dibandingkan rutil. Metode sintesis secara hidrotermal dapat menghasilkan TiO₂ dengan kristalinitas yang lebih baik dibandingkan metode sol-gel (Hanaor & Sorrell, 2010).

Berdasarkan penelitian sebelumnya, produk TiO₂ hasil sintesis dengan pelarut H₂SO₄ 2,0M dan pelarut *t*-butanol 1,0 M memiliki komposisi kristal anatase dengan komposisi yang lebih besar dibandingkan P25 Degussa (TiO₂ hasil sintesis memiliki komposisi kristal 100% anatase sementara P25 Degussa memiliki komposisi kristal 80% anatase). Sehingga penelitian ini bertujuan untuk membandingkan fotoaktivitas dari TiO₂ hasil sintesis dengan P25 Degussa dalam penurunan kadar As(III) secara fotokatalisis (Usman, 2015).

METODE

Bahan dan alat

Bahan-bahan yang digunakan dalam penelitian ini adalah akuabides, TiCl₄ (99%, Merck), NaOH (99%, Merck), *t*-butanol (99%, Merck), H₂SO₄ (96%, Merck), NH₄OH (28%, APS Finechem), AgNO₃ (99%, Merck), As₂O₃, KMnO₄ (Sigma Aldrich), Na₂C₂O₄ (Merck), TiO₂ (P25 Degussa).

Sedangkan alat-alat yang digunakan dalam penelitian ini diantaranya satu set reaktor yang dilengkapi lampu UV, autoklaf dengan teflon (Parr Instrument, 47748), neraca analitis (Mettler Toledo, AB164-S) spektrofotometer UV-Vis (Thermo Scientific Genesis 10S), magnetic stirrer hotplate (Heidolph, D91126 MR-Hei Standart), pH meter digital (Mettler Toledo, MP220), centrifuge (Beckman, TJ-6 Centrifuge with TJ-R, Refrigeration Unit), oven (Carbolite S30 2RR, PN 60), furnace (Thermolyne, FB1310M), XRD (Philips Analytical, PW1710), seperangkat PC dilengkapi dengan program Rietica (ver.1.7.7) dan peralatan umum yang sering digunakan di dalam laboratorium.

Sintesis TiO₂

Titanium tetraklorida sebanyak 3 mL dimasukkan dengan cepat ke dalam dua gelas kimia berbeda yang masing-masing berisi 50 mL larutan H₂SO₄ 2,0 M dan *t*-butanol 1,0 M pada suhu 2°C. Campuran kemudian diaduk selama 30 menit. Setelah 30 menit, campuran dipanaskan hingga suhu 60°C sambil diaduk

selama 30 menit. Kemudian campuran didinginkan pada suhu kamar selama 10-15 menit. Setelah itu, amonium hidroksida pekat ditambahkan setetes demi setetes ke dalam larutan sampai pH larutan menjadi basa (pH= 8). Kemudian suspensi yang terbentuk dimasukkan ke dalam *teflon-lined autoclave* dan dipanaskan dalam oven pada suhu 160°C selama 24 jam. Selanjutnya kristal TiO₂ yang terbentuk disaring, dipisahkan dengan teknik sentrifugasi, serta dicuci dengan akuades dan kemudian dikeringkan pada 110°C di dalam oven vakum. Serbuk TiO₂ yang telah kering kemudian dikalsinasi pada suhu 600°C selama 2 jam. Setelah dikalsinasi, serbuk TiO₂ dikarakterisasi dengan XRD (Usman, 2015).

Fotokatalisis dan Titrasi As(III)

Larutan stok As(III) 100 ppm diperoleh dari pelarutan sebanyak 0,05 g padatan As₂O₃ dalam 500 mL larutan NaOH. Selanjutnya 45 mL larutan stok di masukkan ke dalam tabung kuarsa yang telah berisi 0,1 g serbuk TiO₂ hasil sintesis. Campuran tersebut kemudian disinari dengan sinar UV selama 2 jam disertai dengan pengadukan di dalam reaktor dimana setiap 30 menit sebanyak 10 mL cairan diambil dari campuran yang ada di dalam tabung kuarsa untuk kemudian dianalisis kadar As(III) di dalam larutan dengan metode titrasi permanganometri menggunakan larutan standar sekunder kalium permanganat (KMnO₄) 0,08 M yang sebelumnya distandardisasi dengan larutan standar primer natrium oksalat (Na₂C₂O₄) 0,1 M. Reaksi yang terjadi antara As(III) dengan KMnO₄ dapat dilihat pada persamaan (1).

$$5H_3AsO_3(aq) + 2MnO_4^-(aq) + 6H^+(aq) \rightarrow 2Mn^{2+}(aq) + 5H_3AsO_4(aq) + 3H_2O(l) \dots\dots(1)$$
 (Burgot, 2012).

Analisis data

Analisis ukuran kristal dilakukan dengan menggunakan persamaan scherrer yang ditunjukkan dengan persamaan (2).

$$d = \frac{K \lambda}{\beta \cos \theta} \dots\dots\dots(2)$$

dimana *d* adalah ukuran rata-rata kristal (nm), *K* merupakan konstanta Scherrer dengan nilai 0.9 untuk TiO₂, λ adalah panjang gelombang sinar-X dengan nilai 0,154 nm, β adalah besarnya pelebaran pada ketinggian setengah dari puncak maksimum difraksi atau *Full-Width at Half Maximum* (FWHM) dihitung dalam radian, dan θ adalah sudut difraksi. Puncak yang diambil untuk

perhitungan yaitu 3 puncak tertinggi pada setiap struktur TiO₂ yang dihasilkan. Tiga puncak tertinggi pada anatase yaitu pada 2θ daerah 25°, 38°, dan 48° dan untuk rutil pada daerah 27°, 36°, dan 54°.

Analisis kualitas difraksi sinar-X serbuk TiO₂ dilakukan dengan menggunakan database yang ada pada ICSD. Standar TiO₂ yang digunakan berasal dari ICSD dengan nomor 172916 sebagai standar anatase (Leinekugel-le-Cocq-Errien *et al.*, 2008) dan nomor 172916 (Rasmussen, 2007).

HASIL DAN PEMBAHASAN

Sintesis TiO₂

Difraktogram hasil uji XRD dari TiO₂ hasil sintesis dapat dilihat pada Gambar 1. Pada difraktogram TiO₂ hasil sintesis dengan pelarut *t*-butanol 1,0 M dan pelarut H₂SO₄ 2,0 M, dapat dilihat bahwa puncak difraksi muncul pada puncak difraksi fase anatase (ICSD No.172916), dimana puncak difraksi tertinggi masing-masing ditunjukkan pada daerah 25,3°, 37,8°, 48° dan 25,1°, 37,8°, 47,9°. Fase anatase dan fase rutil dari kristal TiO₂ dapat dibedakan dengan melihat puncak-puncak pada daerah 2θ. Fase anatase akan menghasilkan 3 puncak tertinggi pada daerah 2θ 25°, 38°, dan 48°, sedangkan fase rutil pada daerah 27°, 36°, dan 54°. Dari puncak-puncak difraksi tersebut dapat disimpulkan bahwa penambahan pelarut basa, *t*-butanol 1,0 M, dan pelarut asam, H₂SO₄ 2,0 M, menghasilkan TiO₂ dengan fase kristal murni anatase. Tingginya intensitas puncak menyatakan bahwa titania yang terbentuk memiliki kristalinitas yang baik.

Pada Gambar 1 dapat dilihat tidak adanya puncak-puncak fase kristal rutil yang muncul pada daerah 2θ. Sementara TiO₂ produk komersial (P25 Degussa) memiliki komposisi fase kristal rutil sebesar 20% dan komposisi fase kristal anatase sebesar 80% (Setiawan, 2012). Puncak-puncak fase kristal rutil pada P25 Degussa dapat dilihat pada Gambar 2.

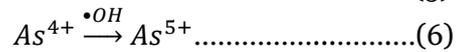
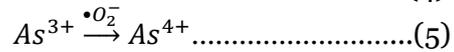
Hasil perhitungan ukuran kristal TiO₂ dengan persamaan scherrer menunjukkan bahwa TiO₂ yang disintesis merupakan nanopartikel (ukuran partikel berada dalam ukuran nanometer yaitu sekitar 1-100 nm), dimana TiO₂ hasil sintesis menggunakan pelarut *t*-butanol 1,0 M memiliki partikel-partikel berukuran lebihkecil dibandingkan TiO₂ hasil sintesis menggunakan pelarut H₂SO₄ 2 M yaitu dengan ukuran yang

bervariasi di antara 10 hingga 30 nm. Sementara TiO₂ hasil sintesis menggunakan pelarut H₂SO₄ 2,0 M tersusun atas partikel-partikel dengan ukuran yang bervariasi di antara 20 hingga 50 nm. Ukuran kristal dipengaruhi oleh jenis pelarut yang digunakan. Pada penambahan pelarut H₂SO₄ ke dalam prekursor, tidak terjadi transformasi struktur anatase menjadi rutil pada peningkatan suhu kalsinasi di atas 400°C (suhu kalsinasi yang digunakan pada penelitian ini mencapai 600°C) sehingga struktur kristal rutil tidak terbentuk akan tetapi ukuran kristal yang dihasilkan berkisar antara 10-50 nm (Li & Zeng, 2011). Hal ini dapat disebabkan karena peningkatan suhu mengakibatkan material TiO₂ memiliki energi tambahan berupa energi panas sehingga material TiO₂ tersebut akan memiliki energi lebih untuk memperbesar ukuran kristalnya (penumbuhan kristal) melalui proses difusi antar partikel-partikelnya. Suhu kalsinasi yang semakin meningkat akan merubah ikatan interatomik di dalam partikel (dalam hal ini ikatan H₂O-TiO₂), sehingga partikel TiO₂ tumbuh membesar (Supu dkk., 2014).

Pada penambahan pelarut *t*-butanol 1,0 M (pengenceran menggunakan akuabides), TiO₂ terbentuk karena adanya donor -OH dari akuabides (bersifat lebih polar dibandingkan *t*-butanol) yang bereaksi dengan Ti⁴⁺ (dari prekursor TiCl₄) selama proses hidrotermal. Semakin banyak jumlah senyawa H₂O maka akan semakin banyak -OH didonorkan. Peningkatan jumlah ion -OH (konsentrasi *t*-butanol rendah) dapat mendesak ikatan koordinasi antara -OH dengan Ti⁴⁺ menjadi lebih pendek sehingga ukuran kristal TiO₂ semakin kecil (Byrappa & Yoshimura, 2013).

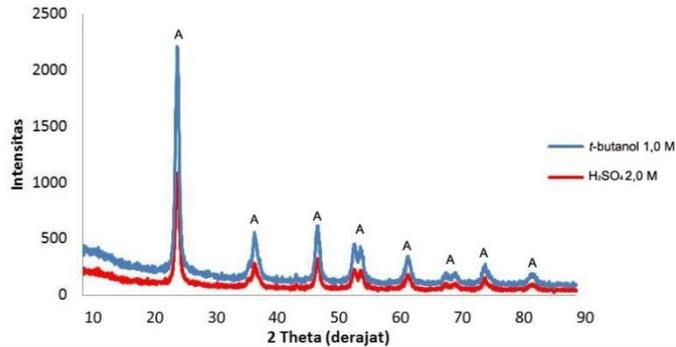
Fotokatalisis As(III)

Fotokatalisis As(III) menggunakan TiO₂ dengan bantuan sinar UV akan menghasilkan As(V) yang kurang toksik dan mengadsorpsi As(V) selama proses fotokatalisis berlangsung. Reaksi oksidasi As(III) dapat dilihat pada persamaan reaksi (3) –reaksi (7)(Duarte *et al.*, 2009).

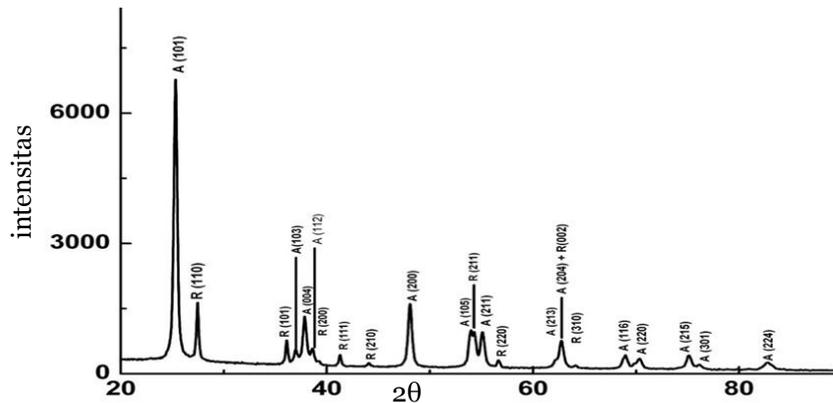


As(III) yang masih tersisa (residu) di dalam larutan hasil fotokatalisis dianalisis dengan metode titrasi permanganometri. Dari data titrasi, persen penurunankadar As(III) sebelum dan sesudah proses fotokatalisis dihitung dan kemudian dibandingkan hasil persen penurunan pada penggunaan

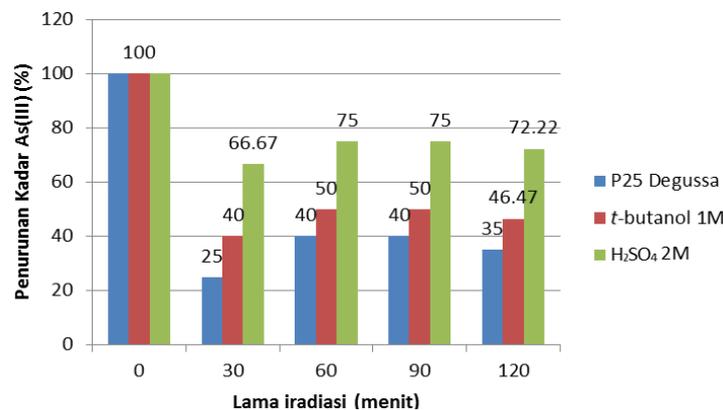
fotokatalis TiO₂ hasil sintesis dengan penggunaan fotokatalis TiO₂ P25 Degussa. Perbandingan persentase penurunan kadar As(III) secara fotokatalisis menggunakan TiO₂ P25 Degussa dan TiO₂ hasil sintesis ditunjukkan pada Gambar 3.



Gambar 1. Difraktogram TiO₂ hasil sintesis dengan metode hidrotermal menggunakan prekursor TiCl₄ dan pelarut *t*-butanol 1,0 M dan H₂SO₄ 2,0 M.



Gambar 2. Difraktogram TiO₂ P25 Degussa (Khan & Bashir, 2011).



Gambar 3. Persen penurunan kadar As(III) oleh TiO₂/UV dengan TiO₂ P25 Degussa, TiO₂ hasil sintesis dengan *t*-butanol 1M dan H₂SO₄ 2 M.

Dari Gambar 3 dapat disimpulkan bahwa penurunan kadar As(III) terbaik ditunjukkan dari hasil fotokatalisis As(III) menggunakan TiO₂ hasil sintesis dengan H₂SO₄ 2,0 M,

diikuti dengan hasil sintesis dengan *t*-butanol 1,0 M. Sementara penurunan kadar As(III) menggunakan TiO₂ P25 Degussa menunjukkan persentase penurunan yang

lebih rendah dibandingkan dengan TiO₂ hasil sintesis. Hal ini dapat disebabkan karenakomposisi fase kristal yang dimiliki TiO₂ P25 Degussa. TiO₂ P25 Degussa diketahui memiliki komposisi fase kristal yang tidak murni anatase (campuran 20% rutil dan 80% anatase). Ukuran partikel TiO₂ P25 Degussa sendiri tidak jauh berbeda dengan ukuran partikel TiO₂ hasil sintesis dimana berdasarkan hasil pengukuran dengan *Particle Size Analyzer* (PSA), ukuran partikel P25 Degussa yang terkecil sekitar 5,7 µm dengan ukuran partikel tunggal sebenarnya sekitar 30 nm (Slamet dkk., 2010). Komposisi fase kristal yang tidak murni anatase tersebut menyebabkan fotoaktivitas yang dimilikinya tidak sebaik TiO₂ hasil sintesis dengan H₂SO₄ 2,0 M dan *t*-butanol 1,0 M. Karena struktur kristal anatase memiliki energi celah pita sebesar 3,2 eV (lebih dekat ke sinar UV, panjang gelombang maksimum 388 nm), sedangkan rutil 3,0 eV (lebih dekat ke sinar tampak, panjang gelombang maksimum 413 nm) sehingga struktur anatase dari TiO₂ dapat bekerja pada penyinaran dengan panjang gelombang sinar UV (Afrozi, 2010).

KESIMPULAN

Penambahan H₂SO₄ dapat menghambat perubahan fase kristal anatase menjadi rutil pada proses kalsinasi (suhu mencapai 600°C), tetapi suhu yang tinggi mengakibatkan TiO₂ memiliki energi lebih untuk memperbesar ukuran kristalnya (penumbuhan kristal). Komposisi fase kristal mempengaruhi aktivitas fotokatalitik TiO₂. Fotoaktivitas TiO₂ hasil sintesis menggunakan H₂SO₄ 2,0 M lebih baik dibandingkan P25 Degussa dalam fotokatalisis As(III) karena memiliki komposisi kristal yang murni anatase.

DAFTAR PUSTAKA

- Afrozi, A.S. (2010). Sintesis dan Karakterisasi Katalis Nanokomposit Berbasis Titania untuk Produksi Hidrogen dari Gliserol dan Air. Tesis Master pada Universitas Indonesia Depok: tidak diterbitkan.
- Burgot, J.L. (2012). *Ionic Equilibria in Analytical Chemistry*. Springer Publisher. New York.
- Byrappa, K. & Yoshimura, M. (2013). *Handbook of Hydrothermal Technology*. Second Edition. Elsevier. Oxford.
- Duarte, António, A.L.S., Cardoso, S.J.A., & Alcada, A.J. (2009). Emerging and Innovative Techniques for Arsenic Removal Applied to A Small Water Supply System. *Sustainability*, 1:1288-1304.
- Hanaor, D.A.H. & Sorrel, C.C. (2010). Review of the Anatase to Rutile Phase Transformation. *J. Mater. Sci*, 46:855-874.
- Khan, M.N. & Bashir, J. (2011). Small Angle Neutron Scattering and X-Ray Diffraction Studies of Nanocrystalline Titanium Dioxide. *Journal of Modern Physics*, 2(9), 1-4.
- Leinekugel-le-Cocq-Errien, A.Y., Deniard, P., Jobic, S., Gautier, E., Evain, M., Aubin, V. & Bart, F. (2008). *Inorganic Crystal Structure Database (ICSD)*. 172916. United States.
- Li, W. & Zeng, T. (2011). Preparation of TiO₂ Anatase Nanocrystals by TiCl₄ Hydrolysis with Additive H₂SO₄. *Journal PlosOne*, 6(6):2-7.
- Rasmussen, S.E. (2007). *Inorganic Crystal Structure Database (ICSD)*. 109469. United States.
- Setiawan, B. 2012. Ekstraksi TiO₂ Anatase dari Ilmenite Bangka melalui Senyawa Antara Ammonium Perokso Titanat dan Uji Awal Fotoreaktivitasnya. Skripsi Sarjana. Universitas Indonesia Depok: tidak diterbitkan.
- Sharma, V.K., & Shon. (2009). Aquatic Arsenic: Toxicity, Speciation, Transformations, and Remediation. *Environ Int*, 35:743-759.
- Slamet, Ermawati, R., Naimah, S., Rumondang, I., & Ibadurrohman, M. (2010). Degradasi Fotokatalisis Limbah Fenol dengan Komposit TiO₂-Precipitated Calcium Carbonate. *Jurnal Sains Materi Indonesia*, 12(1):1-6.
- Supu, I., Maddu, A., & Setyaningsih I. 2014. Penggunaan Fikosianin sebagai Light Harvesting pada Sel Surya Nanopartikel TiO₂ Anatase. *Prosiding Seminar Nasional Pendidikan Karakter. Universitas Cokroaminoto Palopo*, 01(1), 116-214.
- Usman, M.R. 2015. Pengaruh Variasi Pelarut Basa terhadap Struktur dan Ukuran Kristal Titanium Dioksida (TiO₂) Hasil Sintesis Menggunakan Metode Hidrotermal. Tesis Master di Universitas Padjadjaran Bandung: tidak diterbitkan