

SINTESIS TITANIUM DIOKSIDA (TiO₂) MENGGUNAKAN TITANIUM TETRAKLORIDA (TiCl₄) DENGAN METODE HIDROTERMAL SEBAGAI FOTOKATALIS DEGRADASI DIAZINON

Mohammad Rofik Usman, Atiek Rostika Noviyanti, Diana Rakhmawaty Eddy*

Jurusan Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam

Universitas Padjadjaran

Jl. Dipati Ukur No. 35, Bandung 40132

*Corresponding author, +62-8132-2732273, diana.rahmawati@unpad.ac.id

ABSTRAK

Diazinon merupakan bahan berbahaya kelas II dan sering digunakan sebagai insektisida. Salah satu solusi untuk masalah yang timbul akibat diazinon yaitu fotokatalisis menggunakan TiO₂. Fotoaktivitas TiO₂ meningkat dengan menurunnya ukuran kristal. Ukuran kristal TiO₂ yang lebih kecil dapat diperoleh dengan metode hidrotermal. Penelitian ini bertujuan untuk membandingkan fotoaktivitas TiO₂ hasil sintesis dengan P25 Degussa dalam fotokatalisis diazinon. Bahan yang digunakan sebagai prekursor yaitu TiCl₄ dan pelarut NaOH dan KOH. Struktur kristal TiO₂ hasil sintesis yaitu campuran anatase dan rutil dengan komposisi anatase lebih tinggi daripada rutil. Ukuran kristal TiO₂ hasil penghitungan menggunakan persamaan scherrer menunjukkan ukuran kristal kurang dari 50 nm. Kemampuan TiO₂ hasil sintesis dengan menggunakan akuabides:KOH 0,5 M (1:1) melebihi kemampuan P25 Degussa dalam fotokatalisis diazinon.

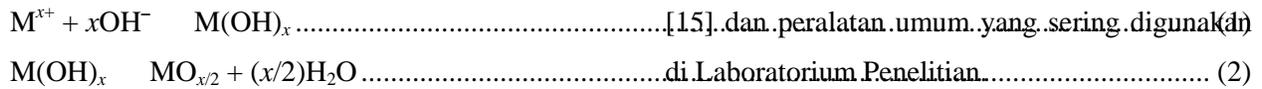
Kata kunci: Diazinon, hidrotermal, persamaan scherrer, P25 Degussa

Pendahuluan

Indonesia yang merupakan negara agraris, dimana mayoritas penduduk bekerja pada bidang pertanian sehingga tidak lepas dari penggunaan insektisida. Insektisida yang sering digunakan yaitu diazinon [1]. Diazinon merupakan insektisida jenis organofosfat dengan toksisitas tinggi dan termasuk dalam bahan berbahaya kelas II [2]. Penggunaan diazinon secara berlebihan dapat menimbulkan keracunan pada sapi [3]. Penanganan masalah lingkungan akibat diazinon yang telah dilakukan misalnya biodegradasi [4] dan fotokatalisis [5]. Namun, fotokatalisis lebih efisien dan efektif daripada biodegradasi diazinon.

Fotokatalisis diazinon membutuhkan material fotokatalis misalnya TiO₂, ZrO₂, dan ZnS. Fotokatalis yang sering digunakan dengan yaitu TiO₂ karena lebih murah dan ramah lingkungan [6, 7]. Struktur kristal TiO₂ ada 3 yaitu brookite, anatase, dan rutil, dimana fotoaktivitas anatase yang tertinggi diikuti dengan rutil dan brookite [8]. Fotoaktivitas TiO₂ dapat meningkat dengan menurunnya ukuran kristal [9]. Ukuran kristal TiO₂ dapat dilakukan dengan beberapa metode diantaranya hidrotermal atau sol-gel. Namun, kristalinitas TiO₂ yang dihasilkan menggunakan metode sol-gel lebih rendah daripada hidrotermal [10].

Beberapa faktor mempengaruhi struktur dan ukuran kristal TiO₂ seperti jenis prekursor [11], kondisi hidrotermal [12], dan suhu kalsinasi [10]. Reaksi yang terjadi pada hidrotermal mengikuti persamaan reaksi (1) dan (2) berikut [13].



Berdasarkan penelitian sebelumnya, dimana diperoleh ukuran kristal TiO₂ yang lebih kecil daripada P25 Degussa (99% ukuran kristal 25 nm) menggunakan pelarut KOH dan NaOH [14]. Dengan demikian, penelitian ini bertujuan untuk membandingkan fotoaktivitas dari TiO₂ hasil sintesis dalam fotokatalisis diazinon dengan P25 Degussa.

Metodologi Penelitian

Bahan

Akuabides, TiCl₄ (99%, Merck), NaOH (99%, Merck), KOH (99%, Merck), akuades, NH₃ (28%, APS Finechem), AgNO₃ (99%, Merck), TiO₂ (P25, Degussa), *n*-heksana (redestilasi, Merck) dan diazinon 600 EC (PT. Petrokimia Kayaku).

Alat

Satu set reaktor yang dilengkapi lampu UV, *autoclave* dengan teflon (Parr Instrument, 47748), neraca analitis (Mettler Toledo, AB164-S), spektrofotometer UV-Vis (Thermo Scientific, Genesys 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), SEM (JEOL, JSM-6360LA), PSA (Vasco, 114102), seperangkat PC dengan dilengkapi program Rietica (ver.1.7.7)

Prosedur

Sintesis TiO₂

Akuabides:NaOH 0,5 M (1:1) sebanyak 50 mL dingin (2°C) ditambahkan TiCl₄ sebanyak 2 mL, kemudian diaduk selama 30 menit (sebagai T1) dan gunakan akuabides:KOH 0,5 M (1:1) (sebagai T2). Setelah 30 menit, diaduk dan dipanaskan pada suhu 50°C selama 30 menit. Larutan yang diperoleh didinginkan pada suhu ruang (sekitar 10-15 menit). Larutan yang sudah dingin ditambahkan 10 mL NH₃ 28% sampai pH basa (8,1-8,5). Kemudian suspensi yang terbentuk dimasukkan ke dalam autoclave dan dipanaskan pada suhu 150°C selama 24 jam. Kristal yang diperoleh dicuci dengan teknik sentrifugasi menggunakan aquades, kemudian dipanaskan pada suhu 110°C selama 60 menit. Kristal yang diperoleh dikalsinasi selama 2 jam pada suhu 600°C. Karakterisasi kristal TiO₂ menggunakan XRD.

Fotokatalisis Diazinon

Larutan diazinon 1000 ppm sebanyak 50 mL ditambahkan 50 mg TiO₂ hasil sintesis dan P25 Degussa (ukuran kristal sekitar 25 nm) sebagai pembanding. Campuran tersebut disinari sinar

UV selama 1 jam disertai dengan pengadukan di dalam reaktor. Setelah 1 jam lampu UV dimatikan dan didekantasi. Kemudian sebanyak 25 mL larutan tersebut ditambahkan dengan 20 mL *n*-heksana dan diaduk selama 1 jam menggunakan *magnetic stirrer* dalam kondisi tertutup. Setelah 1 jam, campuran tersebut dimasukkan ke dalam corong pisah dan dipisahkan antara fasa *n*-heksana (bagian atas) dengan fasa air (bagian bawah). Corong pisah dan fasa airnya dicuci menggunakan *n*-heksana sebanyak 3 kali pencucian. Ekstrak *n*-heksana yang diperoleh digabungkan dan dipanaskan sampai volume *n*-heksana menjadi 5 mL. Kemudian diazinon yang berada dalam 5 mL *n*-heksana diencerkan menjadi 10 mL menggunakan *n*-heksana dan dianalisis dengan spektrofotometer UV-Vis pada panjang gelombang 218 nm.

Analisis Data

Analisis ukuran kristal yang dilakukan menggunakan persamaan scherrer [16] yang ditunjukkan persamaan (1).

$$d = \frac{K}{\cos \theta} \dots\dots\dots$$

dimana d yaitu ukuran kristal (nm), K yaitu konstanta faktor bentuk dengan nilai untuk TiO₂ 0,89, yaitu FWHM (radian), yaitu panjang gelombang yang digunakan dengan nilai 0,154 nm, dan sudut Bragg. Puncak yang diambil untuk perhitungan yaitu 3 puncak tertinggi pada setiap struktur TiO₂ yang dihasilkan. Tiga puncak tertinggi pada anatase yaitu pada 2 daerah 25°, 38°, dan 48° dan untuk rutil pada daerah 27°, 36°,

dan 54°. Komposisi TiO₂ hasil sintesis dianalisis menggunakan metode *rietveld* [17] dari program rietica. Standar TiO₂ yang digunakan berasal dari ICSD dengan nomor 172916 sebagai standar anatase [18] dan nomor 109469 sebagai standar rutil [19].

Absorbansi hasil pengukuran dianalisis menggunakan persamaan kurva baku yang ditunjukkan pada persamaan (2).

$$a = bx + c \dots\dots\dots$$

dimana a merupakan sumbu y yaitu absorbansi, b menunjukkan gradien, dan c menunjukkan intersep dari garis linear yang terbentuk pada kurva baku. Persen penurunan jumlah diazinon (%D) setelah fotokatalisis diolah dengan persamaan 3 dengan C₀ sebagai konsentrasi awal diazinon yaitu 1000 ppm dan C_t konsentrasi diazinon setelah fotokatalisis.

$$\%D = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100\% \dots\dots\dots$$

Persen penurunan yang semakin tinggi menunjukkan TiO₂ yang digunakan semakin efektif. Kemampuan TiO₂ P25 Degussa sebagai pembanding dalam fotokatalisis diazinon.

$$\dots\dots\dots (1)$$

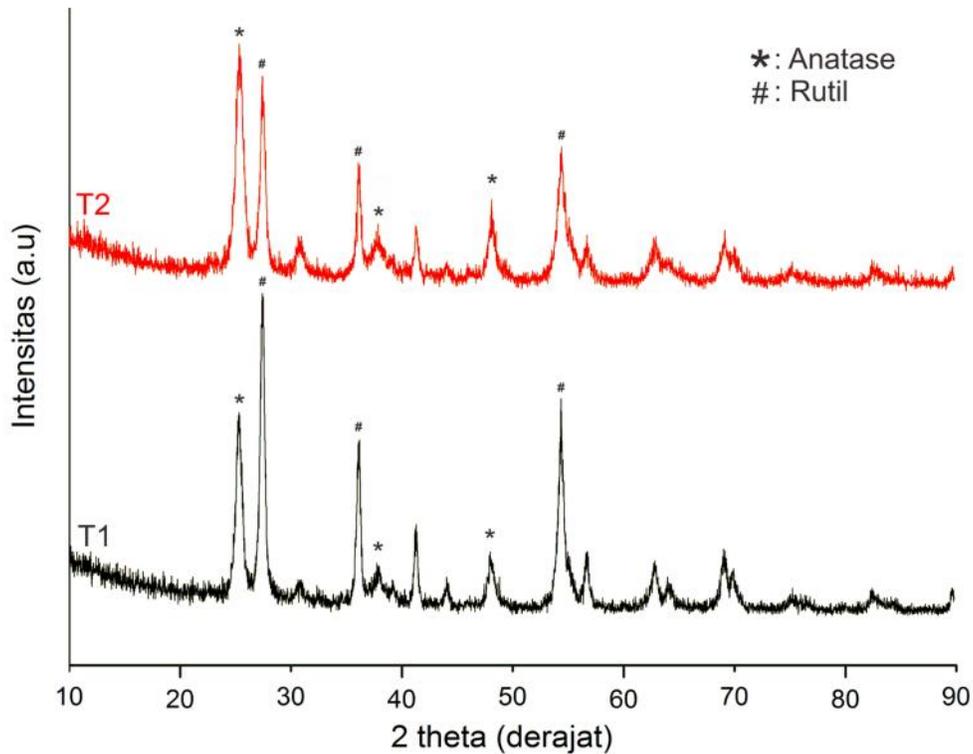
Hasil dan Diskusi

Sintesis TiO₂

Struktur kristal TiO₂ hasil sintesis berdasarkan difraktogram (lihat Gambar 1) menunjukkan struktur campuran rutil dan anatase. Komposisi anatase:rutil hasil analisis menggunakan rietica pada T1 (akuabides:NaOH 0,5 M (1:1)) yaitu 81,34%:18,66% dan pada T2 (akuabides:KOH 0,5 M (1:1)) yaitu

81,33%:18,67%. Anatase yang dihasilkan pada T1 lebih tinggi daripada T2 karena adanya pengaruh dari ukuran kation pelarut. Ukuran K^+ (0,138 nm) lebih besar daripada Na^+ (0,102 nm),

sehingga TiO_2 anatase pada T2 kurang stabil daripada T1 [14]. Pengaruh ukuran kation tidak hanya mempengaruhi struktur kristal tetapi juga ukuran kristal TiO_2 yang dihasilkan.



Gambar 1. Difraktogram TiO_2 hasil sintesis dengan metode hidrotermal menggunakan prekursor $TiCl_4$ dan pelarut: (T1) akuabides:NaOH 0,5 M (1:1) dan (T2) akuabides:KOH 0,5 M (1:1)

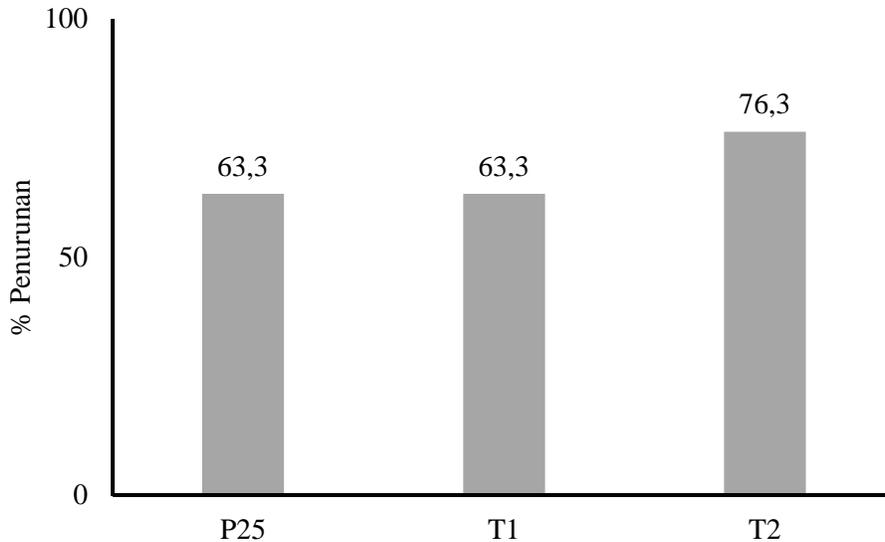
Ukuran kristal TiO_2 dengan persamaan scherrer menunjukkan ukuran kristal TiO_2 kurang dari 50 nm. Ukuran kristal TiO_2 anatase dan rutil hasil sintesis menggunakan akuabides:KOH 0,5 M (1:1) (T2) berturut-turut yaitu 14,92 nm dan 26,99 nm. Sedangkan ukuran kristal TiO_2 hasil sintesis menggunakan akuabides:NaOH 0,5 M (1:1) (T1) yaitu 22,34 nm (anatase) dan 36,31 (rutil). Dengan demikian dengan ukuran kation pelarut yang semakin besar maka ukuran kristal TiO_2 semakin kecil namun tidak stabil.

Fotokatalisis Diazinon

Persamaan yang diperoleh dari kurva baku untuk menentukan konsentrasi diazinon yaitu $y=0,0001x+0,0003$ dengan R^2 0,9878. Kemampuan TiO_2 hasil sintesis dalam fotokatalisis diazinon dengan pembanding P25 Degussa disajikan pada Gambar 2. Gambar 2 menunjukkan bahwa kemampuan TiO_2 hasil sintesis menggunakan akuabides:NaOH 0,5 M (1:1) (T1) sama dengan P25 Degussa yaitu 63,3%. Hal ini diduga karena komposisi anatase yang lebih tinggi P25 Degussa dari pada T1

walaupun ukuran kristal anatase T1 sedikit lebih kecil daripada P25 Degussa. Sedangkan TiO₂ hasil sintesis menggunakan akuabides:KOH 0,5

M (1:1) (T2) melebihi P25 Degussa yaitu 76,3%. Hal ini diduga karena ukuran kristal TiO₂ anatase pada T2 lebih kecil daripada P25 Degussa.



Gambar 2. Kemampuan TiO₂ hasil sintesis dengan perbandingan P25 Degussa

Kesimpulan

Ukuran kation mempengaruhi struktur dan ukuran kristal TiO₂. Meningkatnya ukuran kation yang digunakan maka ukuran kristal semakin kecil dan tidak stabil. Ukuran kristal TiO₂ anatase maupun rutil hasil sintesis yang terkecil menggunakan akuabides:KOH 0,5 M (1:1). Kemampuan TiO₂ dalam fotokatalisis tidak hanya dipengaruhi oleh ukuran kristal tetapi juga dipengaruhi oleh struktur TiO₂ yang digunakan. Kemampuan TiO₂ hasil sintesis menggunakan akuabides:KOH 0,5 M (1:1) melebihi kemampuan P25 Degussa dalam fotokatalisis diazinon.

Ucapan Terima Kasih

Penulis mengucapkan terima kasih atas bantuan dana yang telah diberikan oleh Direktorat Jenderal Pendidikan Tinggi (DIKTI) melalui Beasiswa Program Pascasarjana Dalam Negeri (BPP-DN).

Referensi

1. Bazrafshan, E., Mahvi, A. H., Nasser, S., and Shaieghi, M., 2007, *J. Environ. Health. Sci. Eng.*, Vol. 4, No. 2, pp. 127-132.
2. WHO, "The WHO Recommended Classification of Pesticides by Hazard and Guidelines to Classification 2009," Ed., International Programme on Chemical Safety, Stuttgart, 2010.
3. Sani, Y., and Indraningsih, 2005, *JITV*, Vol. 10, No. 3, pp. 242-251.
4. Amer, A., 2011, *Microbiology and Biotechnology*, Vol. 21, No. 1, pp. 71-80.
5. Kouloumbos, V. N., Tsipi, D. F., Hiskia, A. E., and Breemen, D. N. R. B. v., 2003, *J*

- Amer. Soc. Mass Spectrom.*, Vol. 14, pp. 803-817.
6. Melián, E. P., Díaz, O. G., Rodríguez, J. M. D., Colón, G., Navío, J. A., and Peña, J. P., 2012, *Applied Catalysis A: General*, Vol. 411-412, pp. 153-159.
 7. Massard, C., Boudeaux, D., Raspal, V., Feschet-Chassot, E., Sibaud, Y., Caudron, E., Devers, T., and Awitor, K. O., 2012, *Advances in Nanoparticles*, Vol. 1, pp. 86-94.
 8. Landmann, M., Rauls, E., and Schmidt, W. G., 2012, *J. Phys.: Condens. Matter*, Vol. 24, pp. 1-6.
 9. Castro, A. L., Nunes, M. R., Carvalho, A. P., Costa, F. M., and Florêncio, M. H., 2008, *Solid State Sci.*, Vol. 10, pp. 602-606.
 10. Hanaor, D. A. H., and Sorrell, C. C., 2010, *J. Mater. Sci.*, Vol. 46, pp. 855-874.
 11. Seok, S. I., Vithal, M., and Chang, J. A., 2010, *J. Colloid and Interface Sci.*, Vol. 346, pp. 66-71.
 12. Kolen'ko, Y. V., Churagulov, B. R., Kunst, M., Mazerolles, L., and Colbeau-Justin, C., 2004, *Applied Catalysis B: Environmental*, Vol. 54, pp. 51-58.
 13. Brunner, G., "Hydrothermal and Supercritical Water Processes," in *Supercritical Fluid Science and Technology*, Ed., Elsevier, Amsterdam, 2014.
 14. Usman, M. R., Noviyanti, A. R., and Eddy, D. R., 2015, *Indo. J. Chem. (Submitted)*,
 15. Hunter, B. A., 1997, Rietica for Windows, Ver. 1.7.7
 16. Hayle, S. T., and Gonfa, G. G., 2014, *Amer. J. Nanosci. Nanotech.*, Vol. 2, No. 1, pp. 1-7.
 17. Wang, X. Y., Liu, Z., Liao, H., Klein, D., and Coddet, C., 2005, *Thin Solid Films*, Vol. 473, pp. 177-184.
 18. Inorganic Crystal Structure Database (ICSD), 172916, 2008, United States.
 19. Inorganic Crystal Structure Database (ICSD), 109469, 2007, United States.