

# SINTESIS TITANIUM DIOKSIDA ( $\text{TiO}_2$ ) MENGGUNAKAN TITANIUM TETRAKLORIDA ( $\text{TiCl}_4$ ) 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](mailto: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  $\text{TiO}_2$ . Fotoaktivitas  $\text{TiO}_2$  meningkat dengan menurunnya ukuran kristal. Ukuran kristal  $\text{TiO}_2$  yang lebih kecil dapat diperoleh dengan metode hidrotermal. Penelitian ini bertujuan untuk membandingkan fotoaktivitas  $\text{TiO}_2$  hasil sintesis dengan P25 Degussa dalam fotokatalisis diazinon. Bahan yang digunakan sebagai prekursor yaitu  $\text{TiCl}_4$  dan pelarut NaOH dan KOH. Struktur kristal  $\text{TiO}_2$  hasil sintesis yaitu campuran anatase dan rutil dengan komposisi anatase lebih tinggi daripada rutil. Ukuran kristal  $\text{TiO}_2$  hasil penghitungan menggunakan persamaan scherrer menunjukkan ukuran kristal kurang dari 50 nm. Kemampuan  $\text{TiO}_2$  hasil sintesis dengan menggunakan akuabides:KOH 0,5 M (1:1) melebihi kemampuan P25 Degussa dalam fotokatalisis diazinon.

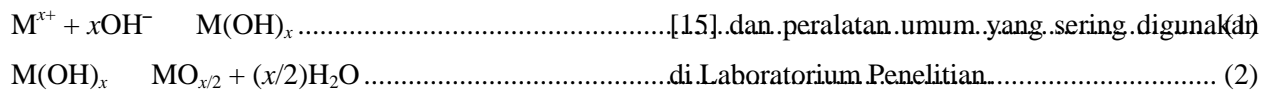
**Kata kunci:** Diazinon, hidrotermal, persamaan scherrer, P25 Degussa

## 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  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ , dan  $\text{ZnS}$ . Fotokatalis yang sering digunakan dengan yaitu  $\text{TiO}_2$  karena lebih murah dan ramah lingkungan [6, 7]. Struktur kristal  $\text{TiO}_2$  ada 3 yaitu brookite, anatase, dan rutil, dimana fotoaktivitas anatase yang tertinggi diikuti dengan rutil dan brookite [8]. Fotoaktivitas  $\text{TiO}_2$  dapat meningkat dengan menurunnya ukuran kristal [9]. Ukuran kristal  $\text{TiO}_2$  dapat dilakukan dengan beberapa metode diantaranya hidrotermal atau sol-gel. Namun, kristalinitas  $\text{TiO}_2$  yang dihasilkan menggunakan metode sol-gel lebih rendah daripada hidrotermal [10].

Beberapa faktor mempengaruhi struktur dan ukuran kristal TiO<sub>2</sub> 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 TiO<sub>2</sub> 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 TiO<sub>2</sub> hasil sintesis dalam fotokatalisis diazinon dengan P25 Degussa.

**Metodologi Penelitian**

**Bahan**

Akuabides, TiCl<sub>4</sub> (99%, Merck), NaOH (99%, Merck), KOH (99%, Merck), akuades, NH<sub>3</sub> (28%, APS Finechem), AgNO<sub>3</sub> (99%, Merck), TiO<sub>2</sub> (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 TiO<sub>2</sub>**

Akuabides:NaOH 0,5 M (1:1) sebanyak 50 mL dingin (2°C) ditambahkan TiCl<sub>4</sub> 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 NH<sub>3</sub> 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 akuades, kemudian dipanaskan pada suhu 110°C selama 60 menit. Kristal yang diperoleh dikalsinasi selama 2 jam pada suhu 600°C. Karakterisasi kristal TiO<sub>2</sub> menggunakan XRD.

**Fotokatalisis Diazinon**

Larutan diazinon 1000 ppm sebanyak 50 mL ditambahkan 50 mg TiO<sub>2</sub> 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 TiO<sub>2</sub> 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 TiO<sub>2</sub> 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 TiO<sub>2</sub> hasil sintesis dianalisis menggunakan metode *rietveld* [17] dari program rietica. Standar TiO<sub>2</sub> 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 C<sub>0</sub> sebagai konsentrasi awal diazinon yaitu 1000 ppm dan C<sub>t</sub> konsentrasi diazinon setelah fotokatalisis.

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

Persen penurunan yang semakin tinggi menunjukkan TiO<sub>2</sub> yang digunakan semakin efektif. Kemampuan TiO<sub>2</sub> P25 Degussa sebagai pembanding dalam fotokatalisis diazinon.

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

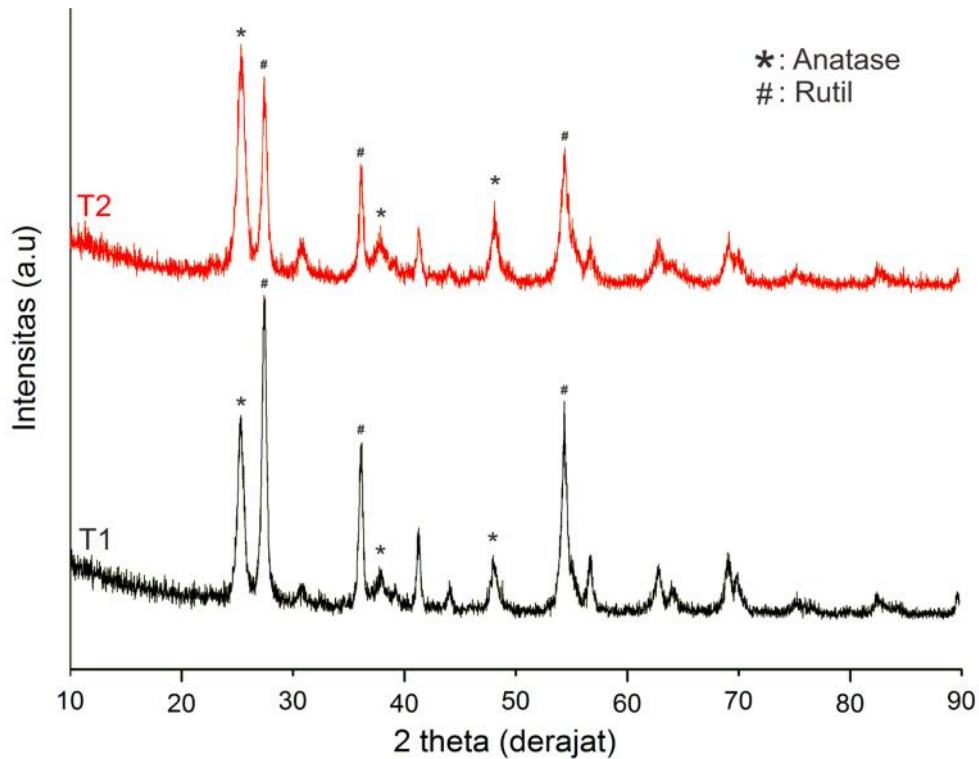
**Hasil dan Diskusi**

**Sintesis TiO<sub>2</sub>**

Struktur kristal TiO<sub>2</sub> 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)

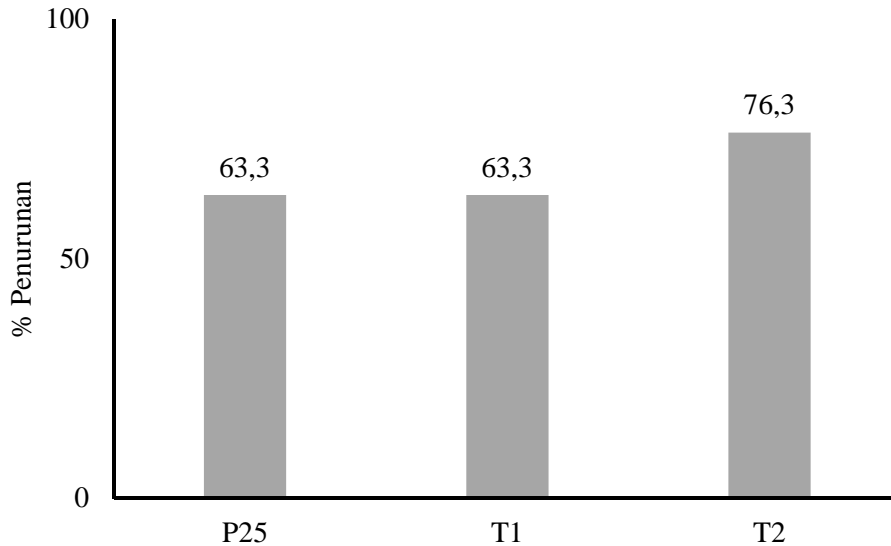
Ukuran kristal  $TiO_2$  dengan persamaan scherrer menunjukkan ukuran kristal  $TiO_2$  kurang dari 50 nm. Ukuran kristal  $TiO_2$  anatase dan rutil hasil sintesis menggunakan akuabides:KOH 0,5 M (1:1) (T2) berturut-turut yaitu 14,92 nm dan 26,99 nm. Sedangkan ukuran kristal  $TiO_2$  hasil sintesis 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 TiO<sub>2</sub> hasil sintesis menggunakan akuabides:KOH 0,5

M (1:1) (T2) melebihi P25 Degussa yaitu 76,3%. Hal ini diduga karena ukuran kristal TiO<sub>2</sub> anatase pada T2 lebih kecil daripada P25 Degussa.



Gambar 2. Kemampuan TiO<sub>2</sub> hasil sintesis dengan perbandingan P25 Degussa

### Kesimpulan

Ukuran kation mempengaruhi struktur dan ukuran kristal TiO<sub>2</sub>. Meningkatnya ukuran kation yang digunakan maka ukuran kristal semakin kecil dan tidak stabil. Ukuran kristal TiO<sub>2</sub> anatase maupun rutil hasil sintesis yang terkecil menggunakan akuabides:KOH 0,5 M (1:1). Kemampuan TiO<sub>2</sub> dalam fotokatalisis tidak hanya dipengaruhi oleh ukuran kristal tetapi juga dipengaruhi oleh struktur TiO<sub>2</sub> yang digunakan. Kemampuan TiO<sub>2</sub> 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.