

REKAYASA NANO KOMPOSIT TITANIUM OSKIDA SEBAGAI KATALIS PEREDUKSI ZAT WARNA TEKSTIL

Iwan Susanto¹, Nugroho Eko Setijogiarto, Tia Rahmiati, Fachruddin,
Arifia Ekayuliana, Jauhari Ali

Jurusan Teknik Mesin, Politeknik Negeri Jakarta
Jl. Prof. Dr. G. A. Siwabessy, Kampus UI, Depok, 16425
e-mail: ¹iwan.susanto@mesin.pnj.ac.id

ABSTRACT

The core shell structure of TiO₂@SiO₂@ferrite(Ni-Cu-Zn) as composite nanoparticles for magnetic photocatalyst were successfully prepared in this study. These particles were synthesized continually by the sol-gel method and they are tested for their performance using MB dye solution. The magnetic core particles used in the synthesis were (Ni-Cu-Zn) ferrite with size of 20-60 nm, while SiO₂ and TiO₂ layers were formed using tetraethoxysilane and tetrabutyl titanate. Some characterizations and testing have carried out to investigate the crystal structure, magnetic properties, surface conditions and performance of these particles. The results show that the anatase crystal structure of TiO₂ was obtained on the outer shell of the particle, while the magnetization value and surface area were achieved at 4.74 emu/g and 126,831 m²/g, respectively. The nanoparticles of composite size were obtained about 10 to 40 nm with the shell thickness up to 4 nm. The performance results of photodegradation was quite good for reducing MB dye up to 63.37%.

Key words: Core shell structure, Magnetic photo catalyst, Photo degradation, Titanium Oxide

ABSTRAK

Partikel nano komposit berstruktur kulit titania (TiO₂) atau TiO₂@SiO₂@ferit(Ni-Cu-Zn) sebagai bahan fotokatalis magnetik sukses direkayasa pada penelitian ini. Partikel ini disintesis secara bertahap dengan metode sol-gel dan kemudian diuji performanya menggunakan zat pewarna MB. Partikel magnetik dasar yang digunakan adalah ferit (Ni-Cu-Zn), sedangkan lapisan SiO₂ dan TiO₂ dibentuk dari tetraethoxysilane dan tetrabutyl titanate. Beberapa karakterisasi dan pengujian dilakukan untuk menyelidiki struktur kristal, sifat magnet, kondisi permukaan dan performa dari partikel ini. Hasil pengujian menunjukkan bahwa struktur kristal anatase TiO₂ diperoleh pada permukaan terluar partikel, sementara nilai magnetisasi dan luas permukaan partikel didapatkan pada 4.74 emu/g dan 126.831 m²/g. Ukuran partikel nano komposit berstruktur kulit titania diperoleh antara 10 – 40 nm dengan ketebalan lapisan hingga 4 nm. Hasil unjuk kerja fotokatalis partikel ini menunjukkan bahwa performa fotodegradasi cukup baik dalam mereduksi zat pewarna MB hingga 63.37 %.

Kata kunci : Partikel nano komposit, Fotokatalis magnetik, Degradasi zat warna, Titanium Oksida

PENDAHULUAN

Ketika industrialisasi dan globalisasi terus berkembang, masalah lingkungan yang disebabkan oleh kontaminan organik dan krisis energi menjadi perhatian serius [5, 16]. Fotokatalis semikonduktor merupakan teknologi yang menjanjikan untuk pemurnian lingkungan khususnya limbah cair melalui degradasi polutan dengan memanfaatkan energi matahari menjadi energi kimia [1, 15]. Titanium oksida

(TiO₂) merupakan salah satu material semikonduktor yang telah banyak digunakan pada sistem ini karena sifat fotolistrik yang sangat baik, tidak beracun, biaya rendah dan stabilitas tinggi [6, 12, 13, 17]. Namun, laju rekombinasi pasangan lubang elektron pembawa muatan yang begitu cepat dan rentang respon cahaya yang sempit, menjadi masalah serius yang menghambat proses fotokatalitik dalam aplikasi praktisnya [11, 8]. Untuk mengatasi masalah tersebut, beberapa

upaya telah dilakukan untuk memperluas celah pita absorpsi TiO_2 dan mengurangi kemungkinan rekombinasi pasangan lubang elektron. Strategi yang dilakukan diantaranya melalui desain sensitifitas, doping pengotor, dan penggabungan dengan semikonduktor lainnya [2, 7, 9, 10]. Namun, permasalahan lain yang muncul adalah proses pemisahan dan manipulasi nano komposit TiO_2 dari hasil pengolahan air limbah. Disisi lain, kegagalan mendaur ulang struktur nano ini tidak hanya meningkatkan biaya pemrosesannya, tetapi juga dapat memunculkan jenis polusi baru. Dengan alasan ini, penggabungan komponen magnetik dengan katalis berbasis nano partikel TiO_2 menjadi perhatian yang menarik karena respons magnetiknya yang unik, permukaannya yang dapat dimodifikasi secara kimia, dan sitotoksitasnya yang rendah [3, 4, 14]. Akan tetapi, TiO_2 mengalami kendala ketika digunakan untuk melapisi permukaan ferrit secara langsung. Hal ini disebabkan karena kedua bahan ini memiliki muatan negatif yang dapat menghalangi proses pelapisan. Sehingga, dibutuhkan bahan pelapis yang bermuatan positif untuk menanggulangi permasalahan tersebut. Silika (SiO_2) adalah salah satu bahan menjanjikan sebagai pelapis untuk mendepositkan TiO_2 pada partikel ferrit. Sehingga tujuan dari penelitian ini adalah merencanakan nano partikel magnetik yang dilapisi SiO_2 dengan mendepositkan lapisan TiO_2 sebagai kandidat bahan fotokatalis semikonduktor untuk degradasi limbah cair dari zat pewarna tekstil.

METODE PENELITIAN

Gambar 1 menunjukkan diagram rekayasa struktur kulit nano partikel komposit $\text{TiO}_2@ \text{SiO}_2@ \text{ferrit}(\text{Ni-Cu-Zn})$. Nano partikel ferrit (Ni-Cu-Zn) yang digunakan berukuran antara 10-20

nm adalah bersumber dari limbah pengolahan permukaan logam. Satu gram partikel ini didispersikan dalam 100 mL larutan etanol dan air deionisasi (DI) dengan perbandingan volume 7:3. Larutan ini kemudian disonikasi dan diaduk cepat secara bersamaan selama 1 jam. 50 mL larutan yang mengandung sejumlah tetraethoxysilane (TEOS) ditetaskan secara perlahan ke dalam larutan partikel ferrit dan diaduk secara perlahan. Selanjutnya cairan NH_4OH ditetaskan secara perlahan ke dalam larutan tersebut hingga pH 10 dan kemudian partikel tersebut dicuci dengan air DI. Pada tahap ini, modifikasi permukaan nano partikel ferrit atau $\text{SiO}_2@(\text{Ni-Cu-Zn})$ ferrit diperoleh. Selanjutnya, partikel ini didispersikan dalam larutan etanol-air dengan perbandingan yang sama dengan sebelumnya, disonikasi dalam bak pembersih ultrasonik selama 1 jam. Selanjutnya, *tetrabutly titanatem* ($\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$) solusi (40% dari berat partikel) ditetaskan perlahan ke dalam suspensi dan diaduk selama 2 jam untuk memastikan $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ sepenuhnya menutupi partikel. Selanjutnya, suspensi ini diendapkan selama 12 jam dan diikuti oleh dekantasi larutan encer TiO_2 . Endapan ini kemudian didispersikan dalam etanol dan dikeringkan selama 24 jam pada suhu 60°C dan dikalkinasi pada suhu 500°C selama 3 jam. Hasil kalkinasi ini adalah campuran serbuk nano partikel TiO_2 dan $\text{TiO}_2@ \text{SiO}_2@(\text{Ni-Cu-Zn})$ ferrit yang kemudian dipisahkan menggunakan magnet permanen. Produk akhir dari proses ini adalah diperolehnya partikel magnetik ferrit(Ni-Cu-Zn) berstruktur kulit TiO_2 atau dikenal *Core shell* $\text{TiO}_2@(\text{Ni-Cu-Zn})$ ferritenanocrystal. Selanjutnya, semua sampel yaitu ferrit(Ni-Cu-Zn), $\text{SiO}_2@ \text{ferrit}(\text{Ni-Cu-Zn})$ dan $\text{TiO}_2@ \text{SiO}_2@ \text{ferrit}(\text{Ni-Cu-Zn})$ diberi simbol dengan F, SF dan TSF secara berurutan. Sampel-sampel ini

kemudian dikarakterisasi menggunakan difraksi sinar X-ray (*Rigaku D/Max-II, Tokyo, Japan*) untuk mengetahui strukturnya. Sedangkan sifat magnetisasi diuji menggunakan *superconducting quantum interference device* (SQUID) (MPMS5; *Quantum Design, San Diego, CA*) dan kondisi permukaan diobservasi dengan *Brunauer–Emmit–Teller* (BET) (*Quanta Chrome, Boynton Beach, FL*). Lebih lanjut, performa fotokatalis TSF diuji menggunakan UV–VIS *spectrometer* (*Evolution 220; Thermo, Waltham, MA*). Zat pewarna tekstil yang digunakan adalah zat warna metilen biru (MB). 0.3 g TSF dimasukan ke dalam 50 mL larutan encer MB dengan konsentrasi 10 mg/L (10 ppm), disonikasi selama 10 menit dan dimasukan ke ruang gelap selama 20 menit untuk mencapai kesetimbangan adsorpsi-desorpsi. Proses degradasi MB dilakukan dibawah cahaya tampak menggunakan lampu 35 *WattXe arc*. Laju degradasi konsentrasi MB kemudian diuji selama 6 jam dan pengambilan sampel dilakukan setiap 1 jam secara berturut-turut. Berisi langkah-langkah penyelesaian permasalahan, diterangkan dengan jelas dan singkat.

HASIL dan PEMBAHASAN

Gambar 2 menunjukkan pola XRD nano partikel fotokatalis dari sampel F, SF dan TSF. Pola struktur kristal spinel dari partikel ferit(Ni–Cu–Zn) ditunjukkan oleh sampel F pada gambar 2. Pola tersebut sangat cocok dengan *Joint Committee of Powder Diffraction Standard* (JCPDS) nomer 08-0234 untuk struktur kristal ferit Ni-Zn. Lebih lanjut, kesesuaian struktur ini ditandai dengan tidak adanya puncak tambahan yang muncul sebagai fase sekunder. Pola puncak XRD ini sedikit lebih luas dan mengindikasikan karakter partikel yang berukuran nano. Selanjutnya pada gambar 2(b) menunjukkan pola XRD

dari sampel SF. Tidak ada puncak kristal SiO₂ yang tampak pada pola tersebut. Hal ini mengindikasikan bahwa lapisan SiO₂ yang terbentuk berstruktur *amorphous*. Selanjutnya, pola difraksi yang ditunjukkan pada gambar 2(c) mendemonstrasikan beberapa puncak kristal baru yang muncul disertai dengan penurunan intensitas beberapa puncak sebelumnya. Puncak kristal baru yang berlokasi 25.27° pada 2θ-XRD di bidang (101) adalah fasa kristal *anatase* dari TiO₂. Pola tersebut sesuai dengan JCPDS nomer 21-1272 untuk struktur kristal *anatase* TiO₂. Hal ini menjelaskan bahwa lapisan TiO₂ sukses terbentuk pada kulit terluar dari partikel nano komposit TiO₂@SiO₂@ferit (Ni-Cu-Zn).

Gambar 3 menunjukkan kurva magnetisasi jenuh partikel nano magnetik yang diuji pada suhu ruangan. Nilai magnetisasi sampel F, SF dan TSF secara berturut-turut adalah 28.12, 21.13 dan 4.74 emu/g. Nilai magnetisasi ini merepresentasikan kemampuan bahan tersebut dalam merespon medan magnet. Semakin besar nilai magnetisasi ini mengindikasikan semakin cepat partikel merespond medan magnet. Fasa bahan magnetik lunak sampel F pada gambar 3(a) menunjukkan nilai terbesar yang mengindikasikan partikel F akan lebih cepat merespon medan magnet. Sementara, partikel F yang telah dilapisi SiO₂ pada gambar 3(b) dan partikel SF yang dilapisi TiO₂ pada gambar 3(c), nilai magnetisasi jenuhnya menurun secara berurutan. Penurunan nilai ini lebih disebabkan oleh ketebalan lapisan kulit yang terbentuk pada permukaan partikel komposit. Semakin tebal lapisan yang terbentuk, maka akan semakin rendah nilai magnetisasi yang dimiliki partikel komposit. Namun, nilai magnetisasi TSF sudah cukup mampu merespond medan magnet yang diberikan. Hal ini dibuktikan dengan hasil yang didemostrasikan pada foto di

dalam gambar (3) yang menunjukkan bahwa partikel komposit TSF dapat dipisahkan dan dikumpulkan dari larutan zat warna MB di bawah pengaruh medan magnet luar setelah reaksi fotokatalisis.

Analisa adsorpsi N₂ dilakukan untuk mengkarakterisasiluas permukaan spesifik dan struktur berpori dari partikel magnetfotokatalis. Gambar 4 menunjukkan N₂ adsorpsi-desorpsi isothermal untuk partikel F, SF dan TSF magnetik fotokatalisis. Seperti yang ditunjukkan pada Gambar, kurva adsorpsi-desorpsi N₂-isothermal dari sampel F yang ditunjukkan pada grafik di dalam Gambar 4 dan sampel TSF menampilkan isotherm tipe IV. Tipe ini terindikasi memiliki struktur berpori mengingat *loop histeresis* umumnya dikaitkan dengan karakteristik mesoporositas. Kurva adsorpsi isothermal menunjukkan berbelok tajam pada tekanan relatif 0,80 untuk sampel F dan 0,65 untuk sampel TSF. Sementara penurunan tajam kurva desorpsi terjadi disepanjang tekanan 0,6 < P/P₀ < 0,9. Ini adalah karakteristik kapilerkondensasi dalam pori-pori yang seragam.

Selanjutnya tabel 1 menunjukkan luasan permukaan, diameter pori dan volume pori partikel magnetik fotokatalis. Terjadi peningkatan luasan permukaan S_{BET} yang signifikan untuk TSF sebesar 126.831 m²/g dari SF yang hanya sebesar 7.395 m²/g. Sementara diameter pori partikel magnetik fotokatalis untuk sampel F, SF dan TSF adalah 15.949, 15.902 dan 26.457 (Å) dan untuk volume porinya adalah 0.022, 0.018 dan 0,244 cm³/g. Luas permukaan akan memfasilitasi kontak antara partikel fotokatalis dengan zat pewarna. Semakin luas permukaan partikel, akan semakin besar kontak permukaan yang terjadi. Hal ini sangat menguntungkan dan dapat mempercepat proses reaksi fotokatalis dalam mereduksi zat pewarna. Begitu juga dengan

banyaknya pori yang terdapat pada permukaan partikel yang akan memfasilitasi absorpsi-desorpsi zat pewarna selama proses reaksi fotokatalis.

Gambar 5 adalah foto TEM dari partikel nano TSF. Ukuran partikel dasar ferit berkisar antara 10 – 40 nm. Sedangkan tebal lapisan kulit komposit kedua bahan SiO₂ dan TiO₂ berkisar antar 2 - 4 nm. Batas antara lapisan kulit dengan partikel dasar ferit terlihat cukup jelas. Untuk melihat lebih menyeluruh, sebuah garis putus-putus diberikan pada batas lapisan antara lapisan kulit dan partikel dasar ferit. Akan tetapi, batas lapisan tipis antara SiO₂ dan TiO₂ tidak mudah terlihat dari foto SEM pada gambar tersebut. Berdasarkan foto SEM ini, lapisan kulit TiO₂ terbentuk pada permukaan partikel dasar ferit.

Aktivitas fotokatalistik partikel TSF dievaluasi melalui degradasi zat pewarna MB dalam larutan air di bawah cahaya tampak menggunakan sebuah lampu *Xe arc* berdaya 35 Watt. Gambar 6 menunjukkan fotodegradasi zat pewarna MB tanpa cahaya penerangan (gelap) dan di bawah cahaya tampak. Pada kondisi gelap, degradasi zat pewarna diperoleh hingga 31.81%. Degradasi ini ditandai dengan menurunnya konsentarsi larutan pewarna MB yang disebabkan oleh reaksi adsorpsi-desorpsi pada permukaan partikel fotokatalis. Sebagaimana diketahui bahwa luas permukaan dan banyak pori pada permukaan TSF yang ditunjukkan pada tabel 1 akan memfasilitasi penyerapan zat warna yang terkandung pada larutan MB. Pada kondisi di bawah penerangan cahaya tampak selama 6 jam, degradasi zat warna bertambah hingga 63.37%. Artinya reaksi fotokatalis memfasilitasi penurunan konsentrasi zat pewarna MB sebesar 31.56 %.

KESIMPULAN

Pada penelitian ini dihasilkan rekayasa komposit partikel nano magnetik dengan struktur $\text{TiO}_2@\text{SiO}_2@\text{ferit}(\text{Ni-Cu-Zn})$ yang berukuran 10 – 40 nm dan ketebal lapisan kulit 2 - 4 nm. Struktur kristal Anatase TiO_2 telah terbentuk pada lapisan terluar dari komposit fotokatalis ini. Partikel komposit ini selanjutnya dapat dipisahkan dari larutan zat warna hasil reaksi fotokatalis menggunakan medan magnet luar. Sementara itu, luas permukaan partikel dan volume pori yang terbentuk sebesar $126.831 \text{ m}^2/\text{g}$ dan $0,244 \text{ cm}^3/\text{g}$ secara berurutan. Lebih lanjut, hasil pengujian partikel nano komposit menunjukkan hasil yang cukup baik dalam mereduksi zat pewarna MB hingga 63.37 %. Banyaknya pori dari struktur komposit berkulit ini bertanggung jawab dalam mengabsorpsi zat pewarna MB, sedangkan luas permukaannya memfasilitasi reaksi fotokatalis TiO_2 dalam mendegradasi zat pewarna MB selama penyinaran. Dibutuhkan penelitian lanjutan untuk meningkatkan performa partikel nano komposit untuk fotokatalistik ini. Logam transisi menjadi salah satu pilihan yang menjanjikan yang dapat digunakan untuk meningkatkan unjuk kerja TiO_2 dalam mereduksi zat pewarna tekstil.

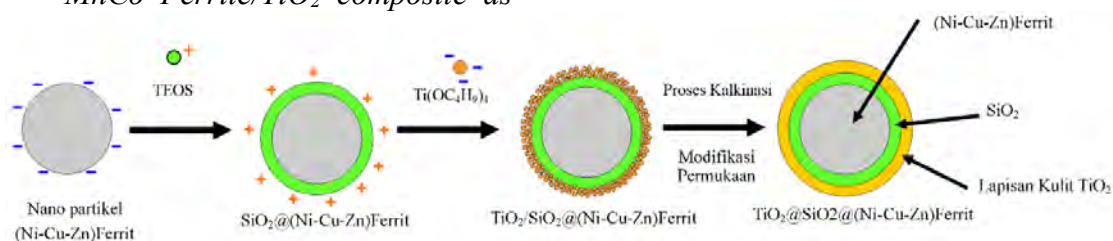
UCAPAN TERIMA KASIH

Penulis mengucapkan terima kasih kepada P3M Politeknik Negeri Jakarta atas dukungan finansialnya melalui hibah Penelitian Unggulan Program Studi pada penelitian ini.

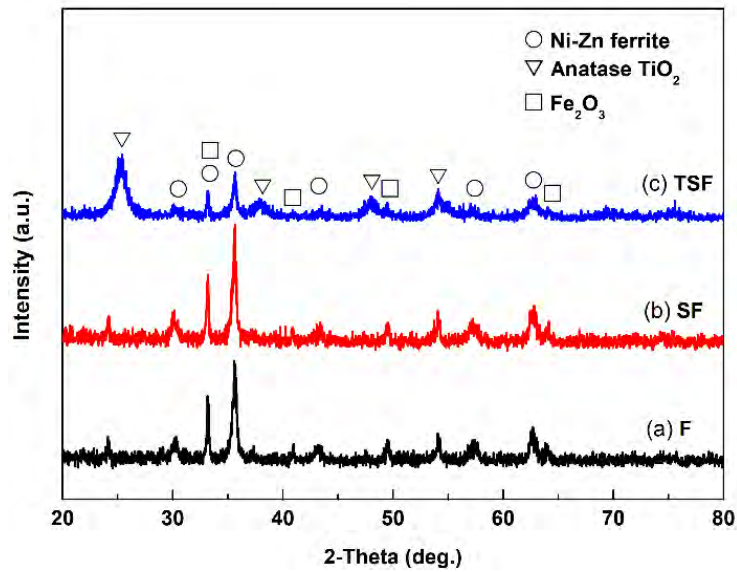
DAFTAR PUSTAKA

- [1] Bavykin, D. V., J. M. Friedrich, and F. C. Walsh. 2006. *Protonated titanates and TiO_2 nanostructured materials: Synthesis, properties, and applications*. *Adv. Mater.* 18, 2807–2824.
- [2] Chen, F. et al., 2014. *Fabrication of $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ nanoparticles supported by graphene oxide sheets for the repeated adsorption and photocatalytic degradation of rhodamine B under UV irradiation*. *Dalt. Trans.* 43, 13537–13544.
- [3] De Opereira, L., S. G. De Moura, G. C. M. Coelho, L. C. A. Oliveira, E. T. De Almeida, and F. Magalhães. 2019. *Magnetic photocatalysts from industrial residues and TiO_2 for the degradation of organic contaminants*. *J. Environ. Chem. Eng.* 7, 102826.
- [4] Huang, J., H. xia Jing, N. Li, L. xiang Li, and W. zhou Jiao. 2019. *Fabrication of magnetically recyclable $\text{SnO}_2\text{-TiO}_2/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ hollow core-shell photocatalyst: Improving photocatalytic efficiency under visible light irradiation*. *J. Solid State Chem.* 271, 103–109.
- [5] Lei, et al., 2011. *Ag/AgCl coated polyacrylonitrile nanofiber membranes: Synthesis and photocatalytic properties*, *React. Funct. Polym.* 71, 1071–1076.
- [6] Li, R., H. Kobayashi, J. Guo, and J. Fan. 2011. *Visible-light-driven surface reconstruction of mesoporous TiO_2 : Toward visible-light absorption and enhanced photocatalytic activities*. *Chem. Commun.* 47, 8584–8586.
- [7] Ong, W. L., M. Gao, and G. W. Ho. 2013. *Hybrid organic PVDF-inorganic M-rGO- TiO_2 (M = Ag, Pt) nanocomposites for multifunctional volatile organic compound sensing and photocatalytic degradation- H_2 production*. *Nanoscale.* 5, 11283–11290.
- [8] Ozawa, K. et al., 2014. *Electron-Hole Recombination Time at TiO_2 Single-Crystal Surfaces: Influence of Surface Band Bending*. *J. Phys. Chem. Lett.* 5, 1953–1957.

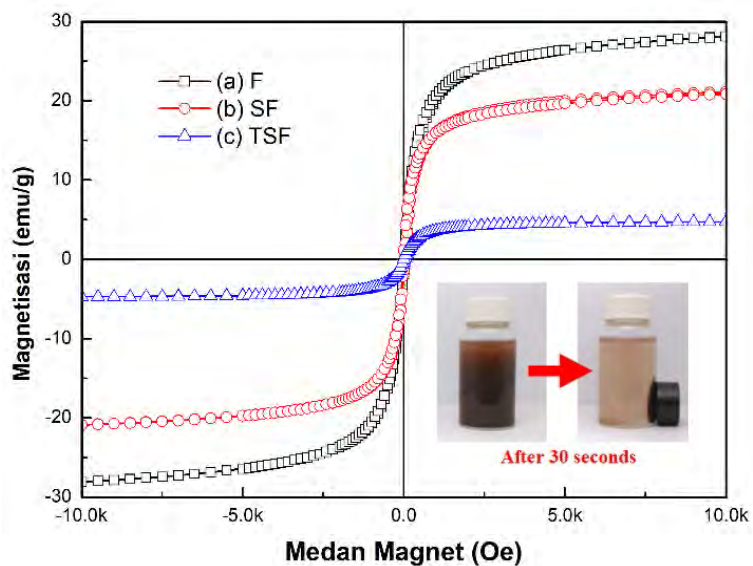
- [9] Park, J. H., S. Kim, and A. J. Bard. 2006. *Novel carbon-doped TiO₂ nanotube arrays with high aspect ratios for efficient solar water splitting*. *Nano Lett.* 6, 24–28.
- [10] Subramanian, V., E. E. Wolf, and P. V. Kamat. 2004. *Catalysis with TiO₂/Gold Nanocomposites. Effect of Metal Particle Size on the Fermi Level Equilibration*. *J. Am. Chem. Soc.* 126, 4943–4950.
- [11] Tan, L. L., S. P. Chai, and A. R. Mohamed. 2012. *Synthesis and applications of graphene-based TiO₂ photocatalysts*. *ChemSusChem.* 5, 1868–1882.
- [12] Wang, Y. et al., 2016. *The Application of Nano-TiO₂ Photo Semiconductors in Agriculture*. *Nanoscale Res. Lett.* 11, 1–7.
- [13] Xing, Z. et al., 2018. *Recent advances in floating TiO₂-based photocatalysts for environmental application*. 225
- [14] Yousefi-Mohammadi, S., M. Movahedi, and H. Salavati. 2018. *MnCo–Ferrite/TiO₂ composite as an efficient magnetically separable photocatalyst for decolorization of dye pollutants in aqueous solution*. *Surfaces and Interfaces.* 11, 91–97. Zhang, J., B. Tian, L. Wang, M. Xing, and J. Lei. 2018. *Photocatalysis*. Singapore: Springer US.
- [15] Zhang, J., B. Tian, L. Wang, M. Xing, and J. Lei. 2018. *Photocatalysis*. Singapore: Springer US.
- [16] Zhang, Q., D. Q. Lima, I. Lee, F. Zaera, M. Chi, and Y. Yin. 2011. *A highly active titanium dioxide based visible-light photocatalyst with nonmetal doping and plasmonic metal decoration*. *Angew. Chemie - Int. Ed.* 50, 7088–7092.
- [17] Zhao, Y., Y. Wang, G. Xiao, and H. Su. 2019. *Fabrication of biomaterial/TiO₂ composite photocatalysts for the selective removal of trace environmental pollutants*, *J. Chem. Eng. Chinese.*



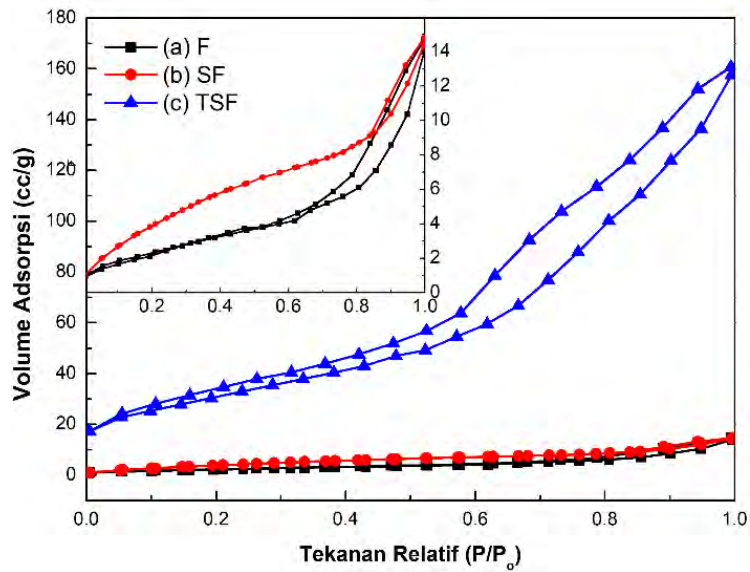
Gambar 1. Diagram rekayasa struktur kulit partikel nano komposit TiO₂@SiO₂@ferit(Ni-Cu-Zn).



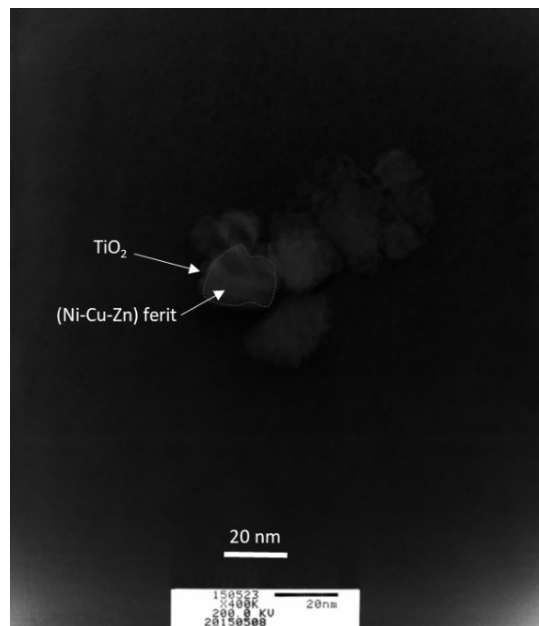
Gambar 2. Pola difraksi *X-ray* untuk partikel (a) Ferit Ni-Cu-Zn, (b) SiO₂@ferit Ni-Cu-Zn, dan (c) TiO₂@SiO₂@ferit Ni-Cu-Zn.



Gambar 3. Kurva magnetisasi jenuh pada suhu ruangan untuk partikel (a) F (ferit Ni-Cu-Zn), (b) SF (SiO₂@ferit Ni-Cu-Zn) dan (c) TSF (TiO₂@SiO₂@ferit Ni-Cu-Zn)



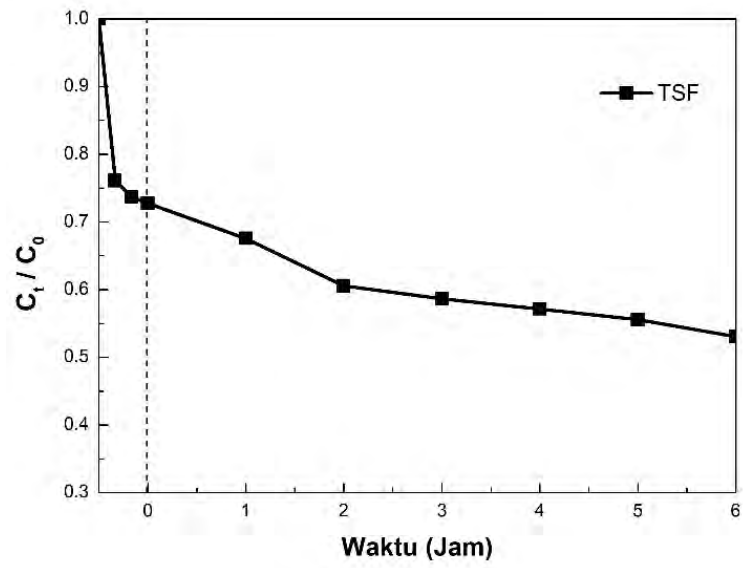
Gambar 4. Adsorpsi-desorpsi nitrogen secara isothermal untuk partikel magnetik (a) F, (b) SF dan (c) TSF



Gambar 5. Foto TEM untuk partikel TSF

Tabel 1. Karakterisasi permukaan dan pori pada partikel magnetik fotokatalis

Sampel Fotokatalis	Luas Permukaan S_{BET} (m^2/g)	Diameter Pori (Å)	Volume Pori (cc/g)
F	7.586	15.949	0.022
SF	7.395	15.902	0.018
TSF	126.831	26.457	0.244



Gambar 6. Fotodegradasi zat pewarna biru dibawa irradiasi cahaya tampak

