

**SINTESIS DAN KARAKTERISASI TiO₂ NANOSHEET DARI
LIMBAH TETRA BUTOKSI TITANAT (TBT) UNTUK
DEGRADASI SENYAWA 1,4-DIOKSAN**
(*Syntesis and Characterization of TiO₂ Nanosheet Derived From Waste of Tetra
Butoxyde Titanate and Its Capability of Degrading 1.4-Dioxane Compound*)

Mohamad Junaedi^{1,2}, Ridla Bakri¹, & Adi Santoso^{2,3}

¹Departemen Kimia, Universitas Indonesia, Depok, Indonesia

² Sekolah Tinggi Analis Kimia Cilegon, Cilegon, Indonesia

³Puslitbang Hasil Hutan, Bogor

*Email/telp: Mohamad.junaedi@stakc.ac.id/085946833946

ABSTRAK

Limbah tetra butoksi titanat (TBT) merupakan limbah B3 yang masih mengandung TiO₂ (titanium dioksida) cukup tinggi. Dengan sistem fotokatalisis, TiO₂ dapat dimanfaatkan untuk mendegradasi senyawa 1,4-dioksan yang sulit didegradasi dalam lingkungan karena sifatnya yang stabil, daya adsorbsinya kecil serta toksik. Titanium dioksida disintesis dari Limbah TBT dengan menggunakan metode hidrotermal. Hasil sintesis, dilakukan kalsinasi pada 70 °C, 400 °C, dan 700 °C untuk mengetahui pengaruh kalsinasi terhadap TiO₂. Karakterisasi dilakukan dengan TEM, DRS, FTIR, XRD dan BET untuk mengetahui sifat dan karakter TiO₂. Untuk meningkatkan daya degradasi TiO₂ dalam sistem fotokatalisis, dilakukan pembentukan katalis komposit dengan *carbon nanotube* (CNT) yang divariasikan konsentrasinya (0%, 1%, 2%, 3%, 5%). Pengujian degradasi senyawa 1,4-dioksan dengan sistem fotokatalisis menggunakan katalis TiO₂ dan katalis komposit TiO₂/CNT dilakukan dalam reaktor dengan sumber cahaya UV 10 watt ($\lambda = 254$ nm). Hasil penelitian disimpulkan TiO₂-*nanosheet* berhasil disintesis dari limbah TBT dengan karakteristik: ukuran kristal 17,73 nm, % kristalinitas 90,3%, energi pita celah 3,46 eV, luas permukaan spesifik BET 20,37 m²/g. Sistem fotokatalisis yang optimum yaitu sistem fotokatalisis komposit TiO₂/CNT-1%, mampu mendegradasi senyawa 1.4-Dioksan dengan konversi % degradasi mencapai 73,5% dengan waktu kontak 90 menit.

Kata kunci: Sintesis TiO₂, TiO₂-*nanosheet*, degradasi 1,4-Dioksan, karbon *nanotube*

ABSTRACT

A utilization of a chemical waste to reprocess other waste can be considered as an environmental conservation. In this study, we investigate the capability of a composite material consisting of carbon nanotubes (CNT) and titanium dioxide (TiO₂) composites in degrading the 1,4-dioxane. It is widely known that 1,4-dioxane is both toxic and harmful for human and environment, thus degrading this compound is crucial. We used tetra butyl titanate (TBT) waste to synthesize titanium dioxide (TiO₂) using hydrothermal method with a varied temperature of 70 °C, 400 °C, and 700 °C. The degradation level of composite material was further studied via varying the CNT concentration (0%, 1%, 2%, 3% and 5%) under UV photo sources ($\lambda = 254$ nm). TEM, DRS, FTIR, XRD and BET were

E-mail: jurnal.itekima@stack.ac.id

used in order to characterize the as-prepared materials. The results show that TiO₂ nanosheet could be successfully obtained from the hydrothermal process of TBT with crystal lattice of 17.73 nm, crystallinity of 90.3%, band gap of 3.46 eV and surface area of 20.37 m²/g. We found that the optimum condition for photocatalytic performance was achieved at CNT concentration of 1%, resulting in a degradation level of 73.5% for 90 min.

Key words: *Synthesis of TiO₂, carbon nanotube, tetra butoxyde titanate, TiO₂-nanosheet 1,4-dioxane*

1. PENDAHULUAN

Dalam fotokatalisis, untuk meningkatkan daya degradasi polutan, salah satu faktor pentingnya adalah menurunkan rekombinasi pasangan *electron-hole* (e-h). Beberapa cara sudah dipelajari di antaranya optimalisasi ukuran partikel, menambahkan gugus fungsi, menambahkan logam, membuat komposit semikonduktor dan menambahkan material pendukung (Carp *et al.*, 2004). Kombinasi Karbon nanotube (CNT) dengan titania (TiO₂) sebagai komposit fotokatalisis banyak dipelajari oleh saintis (Bouazza *et al.* 2009; Wang *et al.* 2009; Woan *et al.* 2009; Oh *et al.* 2010; Duong *et al.* 2011; Sampaio *et al.* 2011; Saleh and Gupta, 2012; Thu *et al.* 2012). Tujuan dari penelitian mengkombinasikan karbon nanotube dengan titania ini adalah meningkatkan pemisahan pasangan elektron-hole (e-h) dan menurunkan rekombinasi dari keduanya.

Aplikasi fotokatalisis degradasi senyawa 1,4-dioksan dengan menggunakan fotokatalitik komposit titania/karbon nanotube ini adalah yang pertama. Penelitian sebelumnya terkait degradasi 1,4-dioksan dengan proses oksidasi lanjut pernah dilakukan dengan metoda fenton (Hermosilla *et al.*, 2011). Penelitian tersebut menghasilkan konversi degradasi sebesar 60%. Tujuan dari penelitian ini adalah menghasilkan produk partikel nano TiO₂-nanosheet dari limbah TBT dan mendapatkan kondisi optimum fotokatalisis dalam mendegradasi senyawa 1,4-dioksan.

2. METODE PENELITIAN

Penelitian ini dilakukan dengan cara ekperimental meliputi: sintesis fotokatalis TiO₂, sintesis fotokatalis TiO₂/Karbon *nanotube* dan aplikasinya uji degradasi senyawa 1,4-dioksan.

Alat dan bahan

Alat-alat yang digunakan dalam penelitian ini adalah botol timbang, spatula, piala gelas, neraca analitik, pengaduk magnetik, *vacuum oven*, tanur, *thermostate*, botol polipropilena, autoklaf, pipet tetes, pipet volumetrik, *X-ray diffractometer* (XRD), kotak reaktor fotokatalisis, ultrasonik, instrumen *Brunauer, Emmett and Teller* (BET), *transmission electron microscopy* (TEM), *Fourier transform infra red* (FTIR), *diffuse reflectance spectroscopy* (DRS), dan gas kromatografi dengan *flame ionization detector* (FID).

Bahan-bahan yang digunakan dalam penelitian ini adalah limbah tetrabutoksi titanat ($\text{Ti}(\text{Obu})_4$) dari PT. Mitsubishi Chemical Indonesia, 1,4-dioksan 99,9%, karbon nanotube jenis MWCNT Sigma Aldrich, HF 45%, natrium hidroksida, asam klorida, air deionisasi, etanol. Semua bahan merupakan grade analitis (Merck) kecuali dijelaskan terpisah.

Prosedur Penelitian

Sintesis TiO_2 dari Limbah TBT

Sintesis dari Limbah $\text{Ti}(\text{Obu})_4$ dilakukan dengan memipet 30 mL limbah $\text{Ti}(\text{Obu})_4$ ke dalam tabung polipropilena 50 mL. Ditambahkan sebanyak 2 mL HF 45%. Dipanaskan di dalam autoklaf pada suhu 180 °C selama 24 jam. Endapan yang terbentuk kemudian dipisahkan dengan penyaringan dan pencucian menggunakan etanol secara berturut-turut. Kemudian pencucian dilakukan dengan air deionisasi panas. Endapan yang telah dicuci kemudian dipanaskan pada suhu 70 °C selama 24 jam. Perlakuan yang sama dilakukan untuk kalsinasi pada temperatur 400 °C dan 700 °C selama 2 jam. Karakterisasi nano partikel TiO_2 dilakukan menggunakan instrumen XRD, FTIR, DRS, BET dan TEM (Han *et al.*, 2009).

Sintesis Katalis Komposit TiO_2/CNT

Metode sonikasi hidrotermal digunakan untuk sintesis katalis komposit TiO_2 dan karbon nanotube (CNT). Ditambahkan Karbon nanotube (sesuai variasi (1%, 2%, 3% dan 5% terhadap berat katalis TiO_2) dan dicampurkan ke dalam 90 mL air deionisasi dan 30 mL etanol, kemudian sonikasi selama 1 jam.

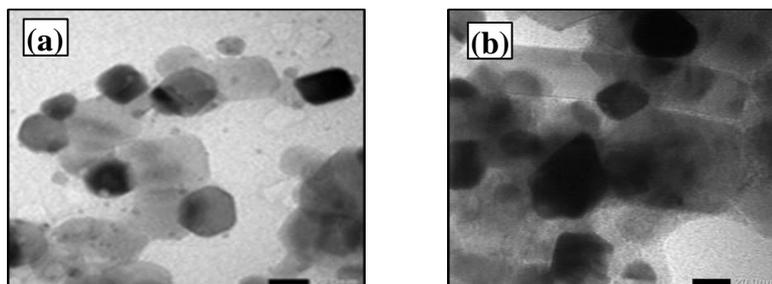
Ditambahkan 3 g katalis TiO_2 ke dalam suspensi CNT. Kemudian sonikasi dilanjutkan sampai 2 jam hingga tercampur dengan homogen dan membentuk suspensi berwarna abu-abu. Kemudian suspensi diletakkan di dalam autoklaf berlapis teflon dan dipanaskan pada suhu $120\text{ }^\circ\text{C}$ selama 3 jam. Setelah didinginkan pada suhu ruangan, suspensi disaring dan dicuci beberapa kali menggunakan air deionisasi. Suspensi kemudian dikeringkan pada suhu ruangan. Selanjutnya dikarakterisasi dengan Instrumen TEM, DRS, FTIR, XRD dan BET (Pan *et al.*, 2013)

Uji degradasi senyawa 1,4-dioksan

Fotokatalis komposit TiO_2/CNT sebanyak 100 mg dicampurkan ke dalam 300 mL sampel air limbah 1,4-dioksan sintetik (konsentrasi ± 20 ppm) dan diaduk secara kontinyu dengan *magnetic stirer* selama percobaan. Waktu degradasi dimulai saat lampu UV (lampu merkuri tekanan rendah, 10 Watt) dinyalakan. Kemudian dilakukan sampling 5 ml pada setiap waktu pengamatan reaksi fotodegradasi 1,4-dioksan pada waktu 15, 30, 45, 60, dan 90 menit. Semua sampel setelah disentrifugasi selama 5 menit, cairan bening dianalisis kandungan senyawa 1,4-dioksan dengan Gas Kromatografi-FID. Efektifitas fotodegradasi dilakukan dengan membandingkan selisih pengurangan kandungan 1,4-dioksan selama waktu tertentu dengan kandungan 1,4-dioksan sebelum dilakukan proses fotodegradasi.

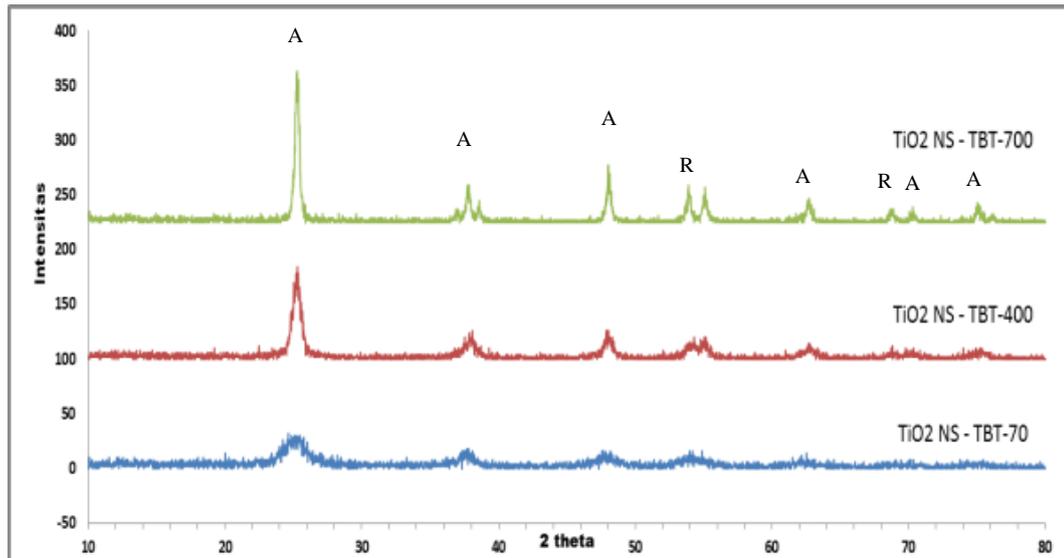
3. HASIL DAN PEMBAHASAN

Hasil karakterisasi dengan TEM menunjukkan bahwa TiO_2 hasil sintesis adalah *nanosheet* dengan ukuran rata-rata: 36,8 nm x 31,1 nm (panjang x lebar). Mikrograf dari hasil analisis TEM ditampilkan pada Gambar 1.



Gambar 1. Mikrograf TEM (a) TiO_2 dan (b) $\text{TiO}_2\text{-CNT}$

Analisis sintesis TiO_2 dengan XRD dilakukan bertujuan untuk mendapatkan informasi bentuk dan ukuran kristal serta menentukan fase mineral anatase atau rutil. Komposisi anatase dan rutil sangat menentukan aktifitas fotokatalisis dari TiO_2 . Kristal yang diinginkan dalam sintesis ini adalah fase kristal (101) anatase, karena memiliki aktifitas fotokatalisis yang terbaik (Kochkar *et al.*, 2014).



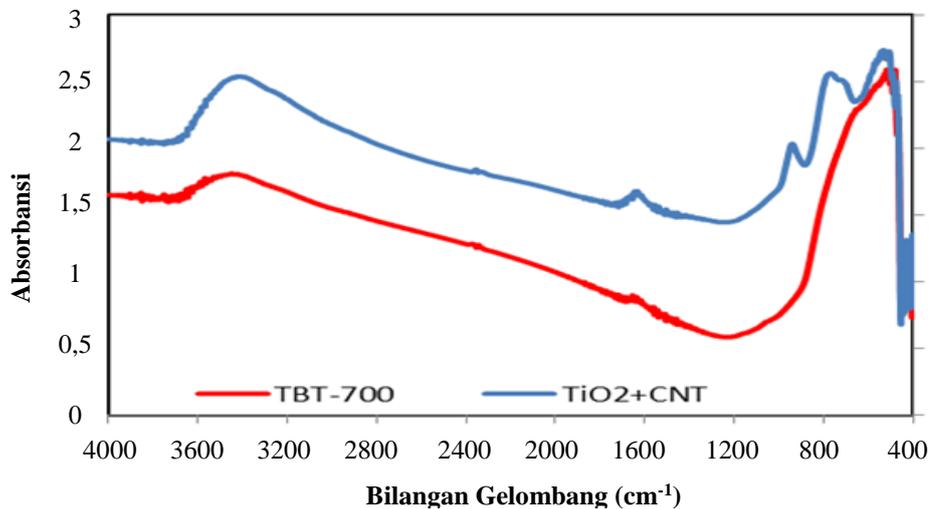
Gambar 2. Difraktogram XRD TiO_2 hasil sintesis dari Limbah TBT dengan suhu kalsinasi masing-masing 70°C , 400°C dan 700°C

Intensitas tertinggi di puncak difraksi pada $25,30^\circ$ dan dari puncak tersebut dengan persamaan Debye-Scherrer dapat diketahui ukuran kristal TiO_2 nanosheet dan komposisi anatase dan rutil, dan hasilnya dapat dilihat pada Tabel 1. Kristalinitas partikel TiO_2 nanosheet dapat diamati dari data lebar maksimum setengah puncak *full width at half maximum* (FWHM). Data FWHM menunjukkan semakin tinggi suhu kalsinasi maka kristalinitas partikel TiO_2 semakin meningkat. Hal ini terkait dengan ukuran kristal yang semakin besar karena terjadi fase anatase menuju rutil pada suhu tinggi.

Tabel 1. Ukuran kristal, nilai kristalinitas dan komposisi anatase dan rutil dalam TiO₂ yang dikalsinasi berbagai temperatur

Sampel	FWHM (2θ)	Ukuran kristal (L) (nm)	Kristalinitas (%)	Kadar anatase (%)	Kadar rutil (%)
TiO ₂ NS-TBT-70	1,46	4,3	44,9	93,5	6,5
TiO ₂ NS-TBT-400	0,75	8,4	66,4	87,8	12,2
TiO ₂ NS-TBT-700	0,357	17,7	90,3	81,5	18,5
TiO ₂ /CNT	0,06	105,5	59,7		

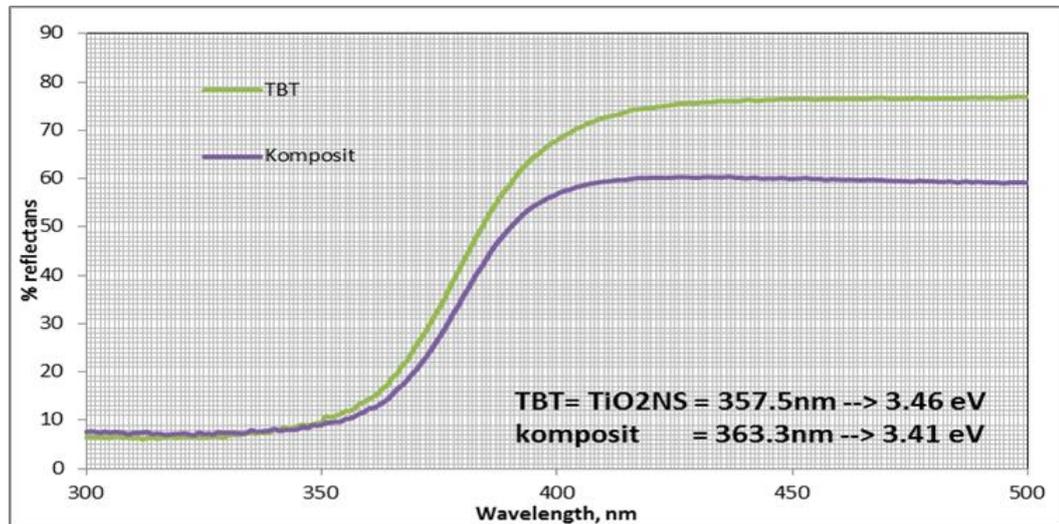
Bentuk kristal TiO₂ setelah dikomposit dengan CNT mengalami perubahan dilihat dari perbedaan profil difraktogramnya. Kristalinitas katalis TiO₂ turun dari 90,3% menjadi 59,7% setelah menjadi komposit dengan CNT. Hal ini menunjukkan bentuk amorf yang lebih dominan.



Gambar 3. Perbandingan spektra absorbansi FTIR TiO₂/CNT dengan TiO₂ tanpa CNT

Analisis gugus fungsi dengan FTIR, dilakukan untuk melihat karakteristik gugus fungsi. Hasil Spektrum absorbansi FTIR untuk katalis komposit dibandingkan dengan katalis TiO₂ nanosheet dapat dilihat pada Gambar 3. Intensitas Absorbansi untuk katalis komposit TiO₂/CNT lebih besar dibandingkan tanpa CNT. Hal ini adalah faktor CNT yang memberikan absorbansi yang cukup besar juga untuk panjang gelombang yang diserap. Spektra khas dari TiO₂ terlihat jelas di panjang gelombang 830 – 880 cm⁻¹ dan serapan vibrasi -OH, yang menunjukkan adanya absorpsi molekul air pada permukaan oksida TiO₂ (Enriquez *et al.*, 2014).

Analisis energi pita celah dengan DRS, tujuannya adalah untuk mengetahui pengaruh penambahan CNT terhadap pita celahnya. Gambar 4 merupakan perbandingan spektrum reflektans dari TiO₂ *nanosheet* sebelum dan setelah dikomposit dengan CNT.



Gambar 4. Spektrum reflektans dari TiO₂ *nanosheet* sebelum dikomposit dan setelah dikomposit dengan CNT

Energy band gap atau energi pita celah untuk katalis komposit turun dari 3,46 eV menjadi 3,41 eV. Intensitas reflektansnya juga turun dari kisaran maksimum 75% menjadi 60%. Hal ini disebabkan oleh permukaan katalis sudah dilapisi oleh CNT yang bersifat menyerap intensitas sinar dan direflektasikan oleh sampel.

Tabel 2. Hasil BET fotokatalis TiO₂ *nanosheet* dan komposit TiO₂/CNT

Subyek pengukuran	Sampel TiO ₂	Sampel TiO ₂ /CNT
Luas permukaan spesifik BET (m ² /g)	20,37	36,59
Ukuran diameter pori rerata (nm)	23,93	18,91
Volume total pori (cm ³ /g)	0,106	0,098
Ukuran partikel rerata (nm)	295	164

Analisis BET bertujuan untuk mengetahui perubahan luas permukaan spesifik, diameter pori rerata dan ukuran total pori sebelum dan setelah dibuat katalis komposit. Penambahan CNT meningkatkan luas permukaan spesifik BET dari 20,37 m²/g menjadi 36,59 m²/g (79,6% lebih besar dari sebelumnya). Demikian pula ukuran diameter pori rerata, volume total pori dan ukuran partikel reratanya menjadi lebih kecil setelah ditambah CNT. Hasil uji degradasi

menunjukkan bahwa penambahan konsentrasi CNT mampu meningkatkan penurunan konsentrasi senyawa 1,4-dioksan.

Tabel 3. Uji fotokatalis TiO₂/CNT untuk degradasi senyawa 1,4-dioksan^{*)}

Sampel uji	Konsentrasi dioksan (ppm)				
	Waktu reaksi (menit)				
	15	30	45	60	90
TBT-Komposit CNT 0%	18,1	15,7	14,5	11,9	10,6
TBT-Komposit CNT 1%	14,1	13,6	12,4	9,8	5,7
TBT-Komposit CNT 2%	14,6	14,0	12,9	10,3	6,6
TBT-Komposit CNT 3%	15,8	14,4	11,9	10,5	8,3
TBT-Komposit CNT 5%	15,2	14,5	12,8	10,9	8,9

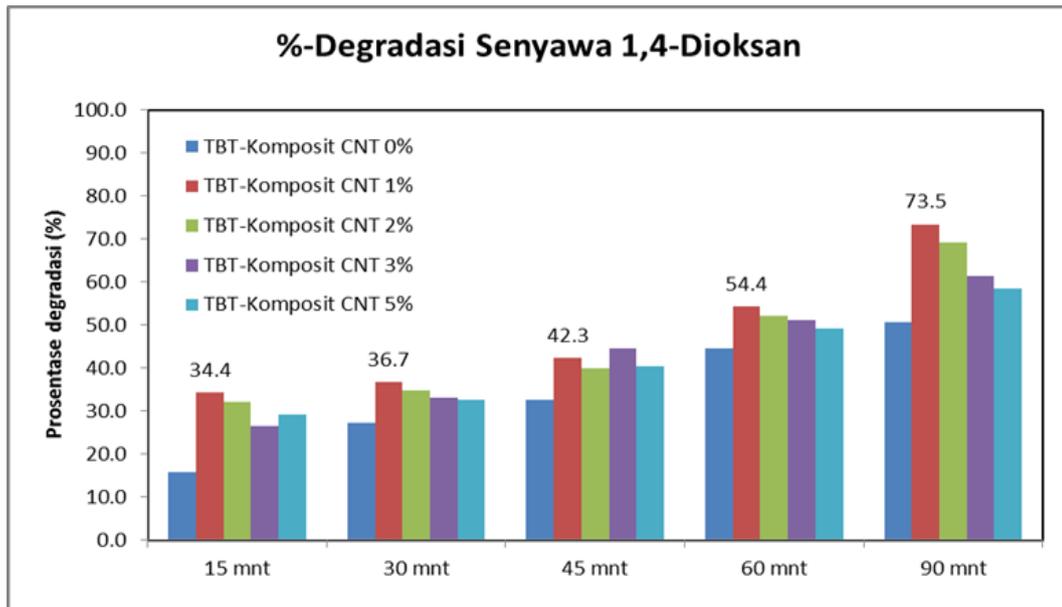
^{*)} Data diambil secara simplo dan konsentrasi awal 1,4-dioksan adalah 21,5 ppm

Untuk mengetahui pengaruh masing-masing faktor yaitu faktor penambahan konsentrasi CNT dan faktor waktu reaksi terhadap keragaman data, maka data diuji dengan anava 2 faktor tanpa replikasi yang hasilnya dapat dilihat pada Tabel 4.

Tabel 4. Anava untuk uji degradasi 1,4-dioksan dengan katalis komposit TiO₂/CNT

Sumber variasi	Jumlah kuadrat-kuadrat	Derajat kebebasan	Rata-rata jumlah kuadrat	F hitung	P-value	F tabel
Sampel uji	26,37	4	6,59	15,01	0,00	3,01
Waktu reaksi	182,54	4	45,64	103,89	0,00	3,01
Error	7,03	16	0,44			
Total	215,94	24				

Berdasarkan uji anava dapat dilihat bahwa faktor sampel uji dan waktu reaksi keduanya memberikan pengaruh terhadap keragaman data konsentrasi 1,4-dioksan karena nilai F hitung lebih besar dibandingkan F tabelnya. Data ini membuktikan bahwa penambahan konsentrasi CNT dan waktu reaksi berpengaruh terhadap perubahan nilai konsentrasi senyawa 1,4-dioksan.



Gambar 5. Hubungan antara waktu reaksi dengan persen degradasi 1,4-dioksan untuk katalis komposit TiO_2/CNT

Berdasarkan Gambar 5, dapat dilihat bahwa hampir semua sampel uji memberikan pola yang sama yaitu % degradasi meningkat dengan bertambahnya waktu. Namun di waktu reaksi 90 menit bisa dilihat perbedaan yang jelas posisi % degradasi untuk senyawa 1,4-dioksan, di mana sampel uji yang menggunakan konsentrasi CNT 1% ada pada posisi paling besar dan berturut-turut CNT 2%, CNT 3%, CNT 5% dan tanpa diberi CNT memperoleh % degradasi yang lebih rendah.

Penambahan konsentrasi CNT tidak lagi memberikan kenaikan pada % degradasi dikarenakan CNT yang terlalu banyak akan menutupi permukaan katalis, sehingga oksidasi senyawa 1,4-dioksan yang harusnya terjadi di permukaan katalis terhambat oleh CNT ini. Berdasarkan data di atas, sistem fotokatalisis yang paling optimum adalah sistem fotokatalisis komposit dengan waktu reaksi 90 menit mampu mendegradasi senyawa 1,4-dioksan sebanyak 73,5%. Bila dibandingkan antara yang menggunakan CNT (komposit) dan yang tidak menggunakan CNT, maka terjadi peningkatan sebesar 79,5% untuk yang menggunakan CNT, dari % degradasi 50,6% menjadi 73,5%.

4. KESIMPULAN

Titanium dioksida *nanosheet* (TiO₂-*nanosheet*) berhasil disintesis dari limbah tetra butoksi titanat. Bahan hasil sintesis ini setelah dikarakterisasi dinyatakan dapat digunakan sebagai fotokatalis. Senyawa 1,4-dioksan dapat didegradasi dengan sistem fotokatalisis dengan konversi % degradasi mencapai 73,5% dengan waktu reaksi 90 menit. Sistem fotokatalis yang optimum untuk mendegradasi senyawa 1,4-dioksan adalah sistem fotokatalis komposit TiO₂/CNT dengan konsentrasi CNT sebesar 1%.

DAFTAR PUSTAKA

- An GM. 2007. Preparation of Titania/Carbon Nanotube Composites Using Supercritical Ethanol and Their Photocatalytic Activity for Phenol Degradation Under Visible Light Irradiation. *Carbon* 45(9):1795-1801.
- Bouazza N, Ouzzine M, Lillo-Rodenas MA, Eder D, & Linares-Solano A. 2009. TiO₂ Nanotubes and CNT-TiO₂ Hybrid Materials for Thephotocatalytic Oxidation of Propene at Low Concentration. *Appl Catal B Environ* 92(3-4):377-383.
- Carp O, Huisman CL, & Reller A. 2004. Photoinduced Reactivity of Titanium Dioxide. *Prog Solid State Chem* 32(1-2):33-177.
- Diaz E, Ordonez S, & Vega A. 2007 Adsorption of Volatile Organic Compounds Onto Carbon Nanotubes, Carbon Nanofibers, and High Surface Area Graphites. *J Colloid Interface Sci* 305(1):7-16.
- Diebold U. 2002. Structure and Properties of TiO₂ Surfaces: a Brief Review. *Applied Physics A* 76: 1-7.
- Duncan B, Vavricka E, & Morrison R. 2004. A Forensic Overview of 1,4-Dioxane. *Enviromental Claim Journal* 2004;16.1 Pg 69.
- Duong TT, Nguyen QD, Hong SK, Kim D, Yoon SG, & Pham TH. 2011. Enhanced Photoelectrochemical Activity of TiO₂/ITO Nanocomposites Grown Onto Single-Walled Carbon Nanotubes at a Low Temperature by Nanocluster Deposition. *Adv Mater* 23(46):5557-5562.

- Gao B, Chen GZ, & Puma GL. 2009. Carbon Nanotubes/Titanium Dioxide (CNTS/TiO₂) Nanocomposites Prepared by Conventional and Novel Surfactant Wrapping Sol–Gel Methods Exhibiting Enhanced Photocatalytic Activity. *Appl Catal B Environ* 89(3–4):503–509.
- Han X, Kuang Q, Jin M, Xie Z & Zheng L. 2009. Synthesis of Titania Nanosheets With a High Percentage of Exposed (001) Facets and Related Photocatalytic Properties. *Journal of the American Chemical Society* 131:3152.
- Meyyappan M (ed). 2005. Carbon Nanotubes: Science and Applications. CRC Press, Boca Raton.
- Feng Q, Yue YX, Wang WH, & Zhu HQ. 2014. First-Principle of Study on Anatase TiO₂ (101) Surface Adsorption of NO. *Chinese Physical Society and IOP Publishing Ltd. B*. Vol. 23, No.4. 043101.
- Saleh TA, Gupta VK. 2012. Photo-Catalyzed Degradation of Hazardous Dye Methyl Orange by Use of a Composite Catalyst Consisting of Multi-Walled Carbon Nanotubes and Titanium Dioxide. *J Colloid Interface Sci* 371:101–106.
- Thu HTV, Thu TTN, Phuong HTN, Do MH, Au HT, Nguyen TB, Nguyen DL, & Park JS. 2012. Fabrication of Photocatalytic Composite of Multi-Walled Carbon Nanotubes/TiO₂ and Its Application For Desulfurization of Diesel. *Mater Res Bull* 47(2):308–314.
- Wang H, Wang HL, Jiang WF, & Li ZQ. 2009. Photocatalytic Degradation of 2,4-Dinitrophenol (DNP) by Multi-Walled Carbon Nanotubes (MWCNTs)/TiO₂ Composite in Aqueous Solution Under Solar Irradiation. *Water Res* 43(1):204–210.
- Wang WD, Serp P, Kalck P, Silva CG, & Faria JL. 2008. Preparation and Characterization of Nanostructured MWCNT–TiO₂ Composite Materials For Photocatalytic Water Treatment Applications. *Mater Res Bull* 43(4):958–967.
- Zhao Z, Li Z, & Zou Z. 2012. Structure and Properties of Water on the Anatase TiO₂ (101) Surface: from Single-Molecule Adsorption to Interface Formation. *ACS. The Journal of Physical Chemistry C*, 116. 11054–11061.