

Sintesis Nanokomposit Karbon Aktif-Zeolit Alam-TiO₂*Nanocomposites Synthesis of Activated Carbon-Natural Zeolite-TiO₂***Slamet¹, Indragini²**¹Departemen Teknik Kimia, Fakultas Teknik, Universitas Indonesia, Depok, email: slamet@che.ui.ac.id²Pusat Pendidikan dan Pelatihan, Badan Tenaga Nuklir Nasional, Kawasan Nuklir Pasar Jum'at, Jakarta
email:indragini@batan.go.id**ABSTRAK**

Sintesis Nanokomposit Karbon Aktif-Zeolit Alam-TiO₂. Titanium dioksida (TiO₂) merupakan fotokatalis yang banyak digunakan untuk mendegradasi senyawa organik. Untuk meningkatkan kinerja TiO₂, dibutuhkan suatu modifikasi terhadap TiO₂. Telah dilakukan sintesis nanokomposit karbon aktif-zeolit alam dan TiO₂ (KAZA-TiO₂). Nanotitania pada komposit KAZA-TiO₂ disintesis melalui metode sol gel menggunakan titanium tetraisopropoxide sebagai *precursor*. Karakterisasi nanokomposit dilakukan dengan BET, XRD, dan SEM-EDX. Kinerja dari nanokomposit KAZA-TiO₂ diuji menggunakan larutan 4,4'-dikloro bifenil dalam air dengan konsentrasi awal 10 ppm dengan sinar UV sebagai sumber foton. Penurunan konsentrasi 4,4'-dikloro bifenil sebesar 87% diperoleh dari penggunaan nanokomposit KAZA-TiO₂ dengan perbandingan awal 2:1:7 dan waktu reaksi 270 menit.

Kata Kunci: Nanokomposit, Titanium Dioksida

ABSTRACT

Nanocomposites Synthesis of Activated Carbon-Natural Zeolite-TiO₂. Titanium dioxide (TiO₂) is a photocatalyst that is widely used to degrade organic compounds. To improve the performance of TiO₂, a modification is needed. Synthesis of nanocomposite made of Activated Carbon-Natural Zeolite and TiO₂ (KAZA-TiO₂) has been done. Nanotitania on KAZA-TiO₂ nanocomposite was synthesized by sol gel method using titanium tetraisopropoxide as a precursor. Characterization of nanocomposite was conducted by BET, XRD, and SEM-EDX. Performance of KAZA-TiO₂ nanocomposite was tested using a solution of 4,4'-dichloro biphenyl in water with an initial concentration of 10 ppm with UV light as a photon source. The decline in the concentration of 4,4'-dichloro biphenyl of 87% obtained from the use of KAZA-TiO₂ nanocomposite with initial ratio of 2: 1: 7 and a reaction time of 270 minutes.

Keywords: Nanocomposites, Titanium Dioxide

PENDAHULUAN

Titanium dioksida merupakan fotokatalis yang banyak digunakan untuk mendegradasi senyawa organik yang terdapat di udara dan di air karena memiliki aktivitas fotokatalitik yang baik, stabil, tidak beracun dan relatif murah (Tomovska et.al., 2007). Penggunaan TiO₂ secara terintegrasi dengan berbagai penyangga untuk mendegradasi senyawa organik telah banyak dilakukan, misalnya dengan zeolit alam lempung untuk penyisihan fenol (Slamet et.al., 2008), tanah lempung yang dimodifikasi (Yang et.al., 2007) dan karbon aktif granular (Ji et.al., 2008) untuk menyisihkan metil orange serta karbon aktif dengan bentuk serat untuk

menyisihkan RDX (Liu et.al., 2006). Efisiensi dan aktivitas fotokatalitik TiO₂ sangat dipengaruhi oleh ukuran partikel TiO₂, sifat penyangga (Tomovska et.al., 2007) dan sumber foton yang digunakan. Saat ini kombinasi fotokatalis hanya dilakukan dengan menggunakan satu jenis adsorben saja, misalnya TiO₂ dengan karbon aktif, TiO₂ dengan zeolit atau TiO₂ dengan tanah lempung yang dimodifikasi, oleh karena itu masih dibutuhkan penelitian yang mengkombinasikan fotokatalis dengan lebih dari satu adsorben yang bekerja secara sinergis dan dapat meningkatkan efisiensi dan kapasitas adsorpsi dan kemampuan adsorben untuk mendegradasi polutan organik yang sulit terdegradasi.

Pada penelitian ini, akan dilakukan sintesis adsorben-fotokatalis terintegrasi menggunakan fotokatalis TiO₂ dalam bentuk nanopartikel dengan kombinasi 2 jenis penyangga, zeolit alam dan karbon aktif. TiO₂ dalam bentuk nanopartikel akan memiliki luas permukaan yang lebih besar dan akan tersebar secara merata pada pori zeolit dan karbon aktif sehingga dapat memperluas permukaan kontak antara polutan dan fotokatalis. Pemilihan karbon aktif sebagai penyangga dikarenakan karbon aktif memiliki luas permukaan yang besar dan daya adsorpsinya yang dapat mengakumulasi senyawa organik dan nonpolar baik dalam fasa gas maupun cair (Ma et.al., 2007). Sedangkan penambahan zeolit selain didasarkan pada kapasitas adsorpsi dan selektivitas yang tinggi, juga didasarkan pada sifat zeolit yang relatif lebih polar dibandingkan karbon aktif, sehingga diharapkan dapat lebih baik dalam mengadsorpsi molekul air. Hal ini berguna untuk memperkaya pembentukan radikal hidroksil selama proses fotokatalitik untuk mendegradasi polutan organik. Dengan menggabungkan ketiga faktor di atas maka akan dapat dihasilkan nanokomposit adsorben-fotokatalis yang memiliki kapasitas adsorpsi, efisiensi dan aktivitas fotokatalitik yang baik

Untuk menguji kinerja dari nanokomposit yang dihasilkan, maka nanokomposit tersebut digunakan untuk mendegradasi larutan 4,4'-dikloro bifenil dalam air dengan konsentrasi awal 10 ppm dengan sinar UV sebagai sumber foton. Pemilihan senyawa 4,4'-dikloro bifenil dikarenakan, senyawa tersebut merupakan salah satu bentuk *Persistent Organic Pollutants (POPs)* yang sulit untuk didegradasi apabila terdapat di lingkungan.

METODE PENELITIAN

Bahan

Sintesis nanokomposit dilakukan dengan menggunakan bahan penyusun karbon aktif yang diperoleh dari PT Harum Sari, Kramat Jakarta, Zeolit alam Bayah yang diperoleh dari CV Bayah Mandiri, Bintaro dan Titanium Tetraisopropoxide [TTiP] 97% yang diperoleh dari Sigma Aldrich. Nanokomposit dibuat dengan berbagai variasi perbandingan adsorben dan fotokatalis.

Untuk pengujian kinerja dari nanokomposit yang dihasilkan, maka digunakan senyawa 4,4'-dikloro bifenil (4,4'-DCB) yang dilarutkan dalam air dengan konsentrasi 10 ppm sebagai sumber polutan buatan 4,4'-DCB diperoleh dari Sigma Aldrich.

Peralatan

Karakterisasi nanokomposit hasil sintesis dilakukan dengan menggunakan adsorpsi/desorpsi N₂ merk NOVA Quanchrome Instrument untuk mengetahui bentuk dan ukuran pori serta luas permukaan nanokomposit, *X-Ray Diffractometer* 7000 dengan ICDD *database* untuk mengetahui jenis dan ukuran kristal TiO₂, yang dioperasikan pada tegangan 40 kV dan arus 30 mA dengan Cu sebagai target. Pemindai dilakukan dari nilai 2 θ 10° sampai dengan 90° dengan kecepatan 2°/menit., *Analytical Scanning Electron Microscope* JEOL JSM-6390A yang dioperasikan pada tegangan 20 kV untuk mengetahui morfologi, komposisi.

PROSEDUR

Sintesis Nanokomposit

Sintesis nanokomposit karbon aktif-zeolit alam-TiO₂ (KAZA-TiO₂) dilakukan dengan memvariasikan perbandingan berat antara adsorben dengan TiO₂. Variasi yang dilakukan adalah karbon aktif-zeolit alam tanpa TiO₂ (KZT-0), karbon aktif-zeolit alam : TiO₂ = 1 : 0,5 (KZT-0,5), karbon aktif-zeolit alam : TiO₂ = 1 : 1 (KZT-1), karbon aktif-zeolit alam : TiO₂ = 1 : 2 (KZT-2) dan TiO₂ tanpa adsorben (TiO₂). Sebelum digunakan, karbon aktif dan zeolit alam diberi perlakuan awal. Nanotitania dibuat dengan metode sol gel dalam kondisi asam menggunakan HCl 2N. Volume TTiP yang digunakan dibuat tetap untuk setiap sampel, sehingga volume *reagen* lain juga tetap. Sol yang diperoleh diaduk cepat dan ditambahkan adsorben sambil dipanaskan pada suhu 80°C selama 10 jam. Endapan yang diperoleh disaring dan dikalsinasi pada suhu 400°C selama 1 jam. Setiap sampel diberikan perlakuan yang sama.

Uji Kinerja Nanokomposit

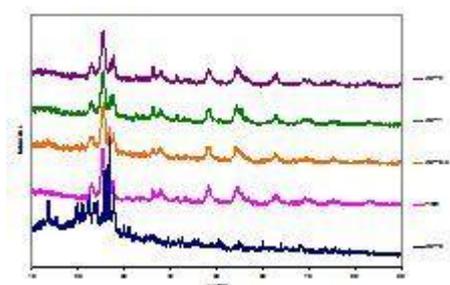
Degradasi senyawa 4,4'-DCB dilakukan pada fotoreaktor sistem *batch* yang dilengkapi dengan 5 buah lampu *black light* @10 watt dan pengaduk

magnet selama 270 menit. Sisa senyawa 4,4'-DCB dianalisis dalam rentang waktu tertentu dengan menggunakan HPLC merk Jasco dengan kolom C-18 berukuran diameter 5 mm dan panjang 15 cm dan dilengkapi dengan sample loop 20 μ l dan detektor UV-Visible diatur pada λ 265 nm.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Karakterisasi Nanokomposit KAZA-TiO₂

Analisis menggunakan XRD pada nanokomposit hasil sintesis menghasilkan difraktogram seperti pada Gambar 1 berikut:



Gambar 1. Difraktogram Nanokomposit KAZA TiO₂

Dari Gambar 1. dapat diketahui bahwa zeolit alam yang digunakan merupakan zeolit yang termasuk dalam jenis Mordenit (MOR). Hal ini ditandai dengan munculnya puncak pada posisi 2 θ 13,8°, 25,7° dan 27,6°. Keberadaan puncak-puncak tersebut menandakan bahwa struktur zeolit masih terjaga. Selain itu juga terkandung kuarsa yang ditandai dengan munculnya puncak pada posisi 2 θ 26,6°.

Intensitas puncak-puncak pada posisi tersebut pada setiap sampel menandakan kandungan ZAB di dalam masing-masing sampel. Diketahui bahwa kandungan ZAB pada sampel KZT-0 lebih besar dibandingkan pada KZT-0,5, KZT-1, dan KZT-2. Hal ini sesuai dengan komposisi awal sintesis.

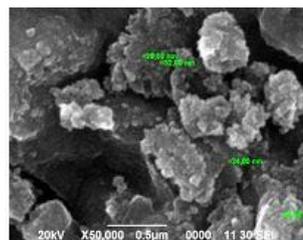
Jenis, komposisi dan ukuran kristal dari TiO₂ yang dihasilkan pada nanokomposit KAZA-TiO₂ juga dapat diketahui dari hasil analisis menggunakan XRD tersebut, seperti yang tercantum dalam Tabel 1. Untuk meyakinkan tidak adanya interferensi dari ZAB, maka perhitungan komposisi dan ukuran kristal TiO₂ pada nanokomposit KAZA-TiO₂ dilakukan pada beberapa posisi 2 θ .

Tabel 1. Karakterisasi Nanokomposit KAZA-TiO₂ dengan XRD

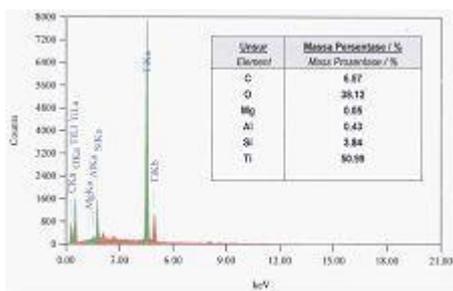
Kode Sampel	Komposisi Kristal TiO ₂		Ukuran Kristal (nm)
	Anatase	%	
KZT-0.5	Anatase	70	14
	Rutile	30	49
KZT-1	Anatase	60	15
	Rutile	40	48
KZT-2	Anatase	63	15
	Rutile	37	45
TiO ₂	Anatase	73	16
	Rutile	27	54

Dari Tabel 1 dapat diketahui bahwa keberadaan karbon aktif dan ZAB sebagai penyangga sedikit mempengaruhi komposisi kristal TiO₂, tetapi tidak ukuran kristal TiO₂ yang terbentuk. Banyak faktor yang dapat menyebabkan terbentuknya kristal jenis rutile pada sintesis TiO₂. Faktor utama terjadinya transformasi tersebut adalah karena perlakuan termal pada saat kalsinasi. Kalsinasi dilakukan pada suhu 400° C selama 1 jam untuk semua sampel. Perbedaan berat pada setiap sampel menyebabkan distribusi panas yang berbeda pada masing-masing sampel, sehingga dapat mencetus perubahan jenis kristal dari anatase ke rutile.

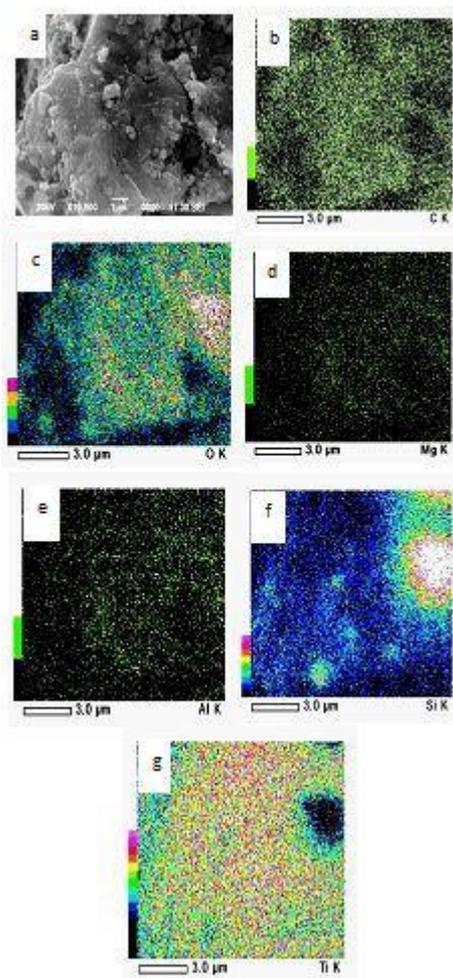
Gambar 2 sampai 4 merupakan hasil analisis sampel KZT-2 menggunakan SEM-EDX. Gambar 2 memperlihatkan bahwa nanokomposit mengandung partikel nano dengan ukuran 24-36 nm. Gambar 3 menjelaskan tentang komposisi unsur yang terkandung dalam sampel KZT-2. Dari hasil tersebut diketahui bahwa unsur utama penyusun nanokomposit adalah Ti. Hal ini mendukung analisis yang dilakukan menggunakan XRD di atas. Sedangkan distribusi unsur penyusun sampel KZT-2 juga dapat diketahui melalui pemetaan yang dilakukan menggunakan SEM-EDX. Hasil pemetaan tersebut terlihat pada Gambar 4.



Gambar 2. Analisis Sampel KZT-2 Menggunakan SEM-EDX Perbesaran 50.000x.



Gambar 3. Komposisi Unsur Pada Sampel KZT-2 Berdasarkan Analisis Menggunakan EDX



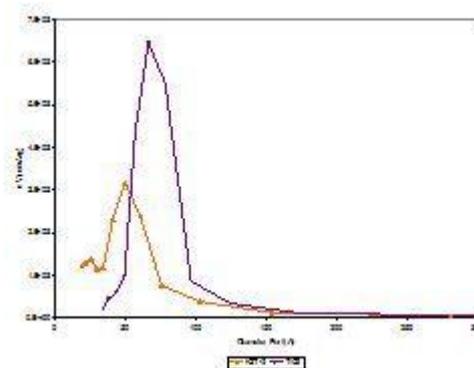
Gambar 4. Pemetaan Distribusi Unsur Penyusun Nanokomposit KZT-2 Menggunakan SEM-EDX:

- a. Gambar SEM nanokomposit KZT-2 perbesaran 10.000x, b. Distribusi Karbon, c. Distribusi Oksigen, d. Distribusi Magnesium, e. Distribusi Aluminium, f. Distribusi Silikon, g. Distribusi Titanium.

Dari gambar tersebut dapat diketahui bahwa Ti terdistribusi secara merata pada penyangga karbon aktif dan sedikit terdistribusi pada zeolit. Hal

ini dikarenakan pada saat sintesis TiO₂ masih dalam bentuk *precursornya*, yaitu TTiP yang merupakan senyawaan organo logam, dimana Ti masih terikat pada 4 buah rantai hidrokarbon isopropoksida, sehingga bersifat tidak terlalu polar. Oleh karena itu TTiP akan lebih terdistribusi baik pada karbon aktif dibandingkan pada zeolit yang bersifat relatif polar dibandingkan karbon aktif.

Karakterisasi nanokomposit KAZA-TiO₂ terhadap adsorpsi/desorpsi N₂ menggunakan metode Multi-Point BET diperoleh luas permukaan untuk sampel KZT-2 adalah 107 m²/g dengan volume dan diameter pori, yang didapat dari metode BJH desorpsi, berturut-turut adalah 0,15 cm³/g dan 50 Å. Sedangkan luas permukaan untuk sampel TiO₂ adalah 79 m²/g dengan volume dan diameter pori berturut-turut adalah 0,24 cm³/g dan 66 Å. Distribusi pori untuk nanokomposit KZT-2 dan TiO₂ dapat dilihat pada Gambar 5.



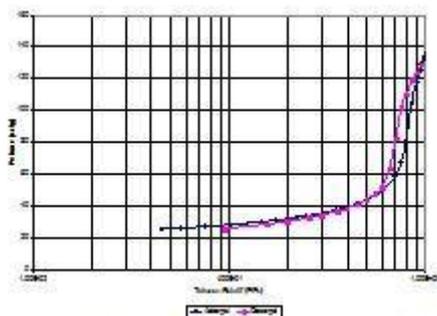
Gambar 5. Distribusi Ukuran Pori Dengan Metode BJH

Dari hasil tersebut diketahui, bahwa modifikasi TiO₂ oleh adsorben karbon aktif dan zeolit alam dapat meningkatkan luas permukaan dari nanokomposit.

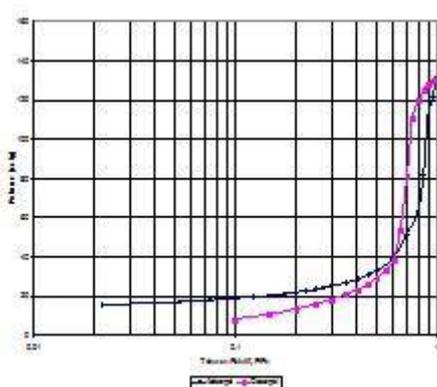
Sedangkan tipe adsorpsi/desorpsi nanokomposit masih serupa dengan tipe adsorpsi/desorpsi dari TiO₂, seperti yang ditunjukkan pada Gambar 6 dan 7.

Dari kurva dapat diketahui, bahwa tipe adsorpsi/desorpsi keduanya mengikuti tipe V untuk pori berukuran meso dan pori berbentuk silinder. Keduanya memiliki tipe adsorpsi/desorpsi yang sama, karena komponen utama penyusun nanokomposit KAZA-TiO₂ sampel KZT-2 adalah

TiO₂, seperti yang dihasilkan dari karakterisasi dengan SEM-EDX di atas.



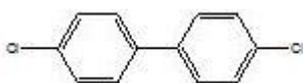
Gambar 6. Kurva Adsorpsi/Desorpsi Isotermal KZT-2



Gambar 7. Kurva Adsorpsi/Desorpsi Isotermal TiO₂

Uji Kinerja Nanokomposit KAZA-TiO₂: Degradasi 4,4'-DCB

Uji kinerja nanokomposit dilakukan dengan mengkombinasikan proses fotokatalis dan nanokomposit KAZA-TiO₂ hasil sintesis untuk mendegradasi senyawa 4,4'-DCB (lihat Gambar 8) yang merupakan salah satu POPs.

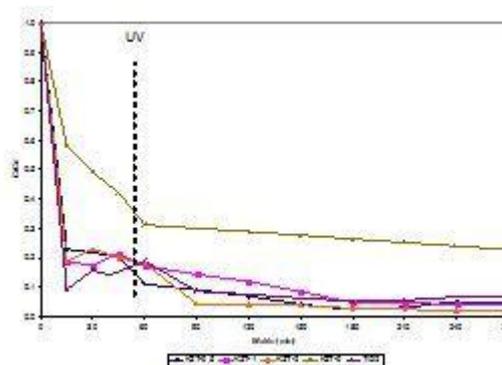


Gambar 8. Struktur Kimia 4,4'-DCB

Hasil uji kinerja degradasi 4,4'-DCB menggunakan kombinasi proses fotokatalis dan nano komposit KAZA-TiO₂ ditunjukkan pada Gambar 9 dan Tabel 2.

Dari hasil tersebut dapat diketahui kemampuan degradasi terbaik adalah kombinasi antara sinar UV dengan nanokomposit KZT-2, dimana pada sampel tersebut TiO₂ terdistribusi

secara merata pada adsorben dan kandungan TiO₂ pada KZT-2 merupakan komponen penyusun yang dominan dan paling banyak dibandingkan pada sampel nanokomposit yang lain, sehingga aktivitas dan efisiensinya meningkat untuk dapat mendegradasi 4,4'-DCB.



Gambar 9. Kurva Degradasi 4,4'-DCB Menggunakan Proses Fotokatalisis Dengan Nanokomposit KAZA-TiO₂ dan UV Sebagai Sumber Foton

Tabel 2. Degradasi 4,4'-DCB dengan kombinasi proses fotokatalis dan nanokomposit KAZA-TiO₂

Kode Sampel	Degradasi (%)
KZT-0,5	60
KZT-1	76
KZT-2	87
KZT-0	26
TiO ₂	65

KESIMPULAN

Dari karakterisasi nanokomposit hasil modifikasi TiO₂ oleh adsorben karbon aktif dan zeolit alam diperoleh bahwa telah terbentuk TiO₂ berukuran nano 24-36 nm dan bentuk kristal rutil dan anatase dengan berbagai komposisi. Atom Ti terlihat terdistribusi lebih baik pada karbon dibandingkan pada zeolit. Penambahan karbon aktif dan zeolit dapat meningkatkan luas permukaan dari 79 m²/g menjadi 107 m²/g.

Hasil uji kinerja nanokomposit KAZA-TiO₂ dengan kombinasi proses fotokatalis dapat mendegradasi senyawa 4,4'-dikloro biphenil (4,4'-DCB) sebagai polutan organik sebesar 87%. Hasil tersebut diperoleh menggunakan nanokomposit KAZA-TiO₂ dengan perbandingan awal 2:1:7 (KZT-2) dengan konsentrasi awal 4,4'-DCB sebesar 10 ppm dan waktu reaksi selama 270 menit.

DAFTAR PUSTAKA

1. Hanaor, Dorian A. H. and Sorrell, Charles C., 2010, Review of Anatase to Rutile Phase Transformation, *J. Material Science*
2. Liu, J., Crittenden, J.C., Hand, D.W., Perram, D.L., 1996, Regeneration of Adsorbents Using Heterogeneous Photocatalytic Oxidation, *J. Environ. Eng.* Vol. 122, No. 8, pp 707-713
3. Ma, J., Sun, E.H., Su, S., Cheng, W., Li, R., 2007, A Novel Double-Function Porous Material: Zeolite-Activated Carbon Extrudates From Elutrilithe, *J. Porous Mater.* 15:289–294
4. Pagni, R.M. and Dabestani, R., 2005, Recent Developments in the Environmental Photochemistry of PAHs and PCBs in Water and on Solids, *Hdb. Env. Chem.* Vol. 2, Part M: 193–219
5. Slamet, Ellyana, M., Bismo, S., 2008, Modifikasi Zeolit Alam Lampung dengan Fotokatalis TiO₂ melalui Metode Sol Gel dan Aplikasinya untuk Penyisihan Fenol, *J. Tek.*, Edisi No. 1 Tahun XXII, 59-68
6. Tomovska, R., Marinkovski, M., Frajgar, R., 2007, Current State of Nanostructured TiO₂-Based Catalysts: Preparation Methods, Nanotechnology-Toxicological Issues and Environmental Safety, Simeonova et.al.(eds), 207-229
7. Undang-Undang No. 19 Tahun 2009 tentang Pengesahan Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants (Konvensi Stockholm Tentang Bahan Pencemar Organik yang Persisten)