

## SINTESIS DAN KARAKTERISASI $TiO_2$ DARI $TiCl_4$ DAN PENERAPAN SEBAGAI AGEN PEMUTIH KAIN DENGAN KITOSAN SEBAGAI BAHAN PENDUKUNG

Henry Supriadi, Riskiono Slamet, dan Arif Rahman

Department of Chemistry, Faculty of Mathematics and Sciences, Universitas Negeri Jakarta, Jl. Pemuda No 10, Rawamangun, Jakarta, Indonesia

Corresponding Author: henry\_supri@yahoo.com (Henry Supriadi)

### Abstrak

Serbuk  $TiO_2$  berukuran di wilayah nanometer telah berhasil disintesis dengan prekursor  $TiCl_4$  melalui metode hidrolisis pada berbagai temperatur. Kajian terhadap karakteristik  $TiO_2$  hasil sintesis berupa kemurnian, kristalinitas, fasa kristal, ukuran, morfologi dan interaksi dengan gugus kitosan dan kain dilakukan dengan menggunakan spektrofotometer infra merah (FTIR), difraksi sinar-X dan SEM. Untuk pengujian stabilitas fasa koloidnya diuji menggunakan dispersi pada air dan pengamatan terhadap stabilitas koloidnya. Hasil pengujian ini menunjukkan bahwa serbuk  $TiO_2$  berukuran di wilayah nanometer dihasilkan temperatur hidrolisis pada  $70^\circ C$ , hasil SEM memberikan konfirmasi mengenai ukuran partikel  $TiO_2$  yang dihasilkan di 4,1293 nm sampai 115,2006 nm. Difraksi sinar-X menunjukkan hasil sintesis berupa  $TiO_2$  berfasa anatase murni. Pemeriksaan terhadap dispersi  $TiO_2$  hasil sintesis pada kain dengan bahan pendukung kitosan menggunakan spektroskopi infra merah (FTIR) memberikan informasi terjadinya interaksi antara gugus fungsional pada permukaan kain, kitosan dan  $TiO_2$ . Didasarkan data-data tersebut, maka  $TiO_2$  hasil sintesis berpeluang untuk dimanfaatkan sebagai agen pemutih pada kain katun.

Kata kunci :  $TiO_2$ , Hidrolisis, Kitosan,  $TiCl_4$ , Nanopartikel

### Abstract

The  $TiO_2$  undersized in the nanometers has successfully synthesized by precursor  $TiCl_4$  through hydrolysis on various temperature. Characterization conducted to  $TiO_2$  results of synthesis such as purity, Crystallinity, phase crystalline, morphology and interaction with the chitosan and fabric conducted using spektrofotometer infrared (FT-IR), diffraction X-rays and SEM. Stability test in colloid phase tested use dispersion to water and observation stability of colloid. This test results shows the  $TiO_2$  undersized in the nanometers produced hydrolysis temperature on  $70^\circ C$ , results from SEM confirmed about size of  $TiO_2$  particles resulting in 4,1293 nm until 115,2006 nm. X-rays Diffraction indicating the synthesis result of  $TiO_2$  anatase pure. Examination on dispersion  $TiO_2$  synthesis result on fabric with material combine chitosan use of spectroscopy infrared (FT-IR) giving information the occurrence of organic functional group on the based fabric, chitosan, and  $TiO_2$ . Based on the data, So  $TiO_2$  synthesis result has probability to be used as bleaching agent for fabric

Keywords:  $TiO_2$ , Hydrolysis, Chitosan,  $TiCl_4$ , Nanoparticles

### 1. Introduction/Pendahuluan

Nanoteknologi telah menarik perhatian para peneliti melingkupi kajian proses pemisahan, penggabungan, perombakan materi oleh tiap atom-atom molekul. Munculnya sifat baru pada material berukuran nano melalui rekayasa tersebut telah menghadirkan produk unggulan di berbagai bidang, misalnya penerapan  $TiO_2$  berukuran nano di bidang industri tekstil. Agen pemutih kain berkinerja tinggi dihasilkan dengan memanfaatkan reaktivitas dan luas permukaan yang besar sehingga mampu menjadi fotokatalis yang unggul. Untuk menghasilkan  $TiO_2$  berukuran nano, beberapa

metode yang digunakan antara lain menggunakan metode sol-gel, ultrasonik, hidrotermal, dan hidrolisis.

Metode hidrolisis merupakan metode yang relatif sederhana dan murah jika dibandingkan dengan metode lainnya, karena hanya menggunakan spesies prekursor sebagai bahan dasar dan mengandalkan hidrolisis oleh air untuk mengarahkan prekursor menjadi produk yang dituju. Dalam metode ini penjagaan sistem reaksi perlu dikontrol secara seksama pada kondisi optimumnya seperti pH, konsentrasi dan suhu. Sintesis serbuk  $TiO_2$  menggunakan prekursor  $TiCl_4$  dengan metode hidrolisis telah

dilaporkan Chen dan Fhang [1] yang menghasilkan bentuk morfologi  $\text{TiO}_2$  yang seragam dengan fasa anatase namun masih berukuran beberapa mikrometer. Informasi ini menarik untuk dikaji, mengingat metode hidrolisis yang mudah dan murah. Hidrolisis  $\text{TiCl}_4$  secara langsung menghasilkan fasa anatase yang tunggal pada temperatur rendah. Titanium dioksida fase anatase merupakan oksida yang paling banyak diterapkan sebagai material fotokatalis.

Proses hidrolisis umumnya akan berlangsung secara lebih terkendali apabila ligan terikat terikat atom Ti bukanlah ion klorida, misalnya gugus metoksi ( $-\text{OCH}_3$ ) maupun tiosulfat ( $-\text{OSO}_4$ ). Penggunaan prekursor spesies titanium dalam bentuk metoksi telah digunakan secara luas dan dikenal sebagai proses sol-gel. Penggunaan  $\text{TiOSO}_4$  sebagai prekursor  $\text{TiO}_2$  juga telah dilaporkan, namun harga prekursornya sangat mahal. Oleh karena itu, mengubah  $\text{TiCl}_4$  menjadi  $\text{TiOSO}_4$  kemudian menghidrolisisnya adalah ide yang ditawarkan dalam penelitian ini. Penerapan  $\text{TiO}_2$  sebagai agen pemutih merupakan penerapan yang hendak dituju dalam penelitian ini dibatasi hanya pada kemampuan dispersi pada permukaan kain dan penempelannya dengan didukung kitosan. Pemilihan kitosan sebagai bahan pendukung karena senyawa ini mempunyai gugus amina maupun asetil yang bersifat polar dan rantai karbon nonpolar diharapkan dapat dimanfaatkan sebagai gugus fungsi yang bekerja sebagai perekat  $\text{TiO}_2$  anorganik yang permukaannya cenderung polar pada kain yang bersifat relatif kurang polar. Pemanfaatan semacam ini juga sudah dilaporkan oleh Su *et al.*, [2].

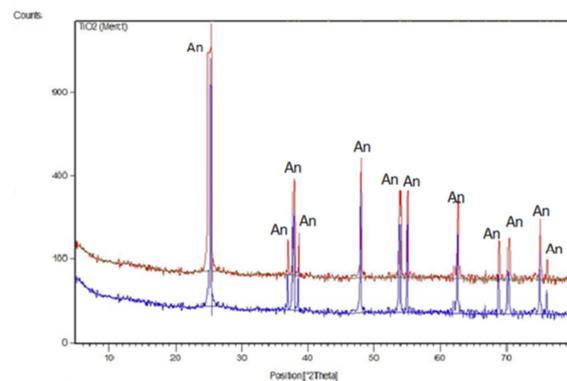
## 2. Experimental/Metodologi Penelitian

Metode penelitian yang digunakan pada penelitian ini adalah studi literatur dan eksperimen. Dasar-dasar teori yang mendukung digunakan untuk konsep dasar

preparasi dan karakterisasi  $\text{TiO}_2$  dari hidrolisis campuran perbandingan air dengan prekursor  $\text{TiCl}_4$  dan  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Metode eksperimen yang dilakukan yaitu dengan menyiapkan sampel  $\text{TiCl}_4$  dengan adanya pencampuran dari air, dan  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Pembuatan nanopartikel  $\text{TiO}_2$  melalui proses hidrolisis. Nanopartikel  $\text{TiO}_2$  yang dihasilkan diuji karakterisasinya.

## 3. Results and Discussion/Hasil dan Pembahasan

Hasil penelitian disajikan dalam dua subbab yaitu subbab sintesis  $\text{TiO}_2$  yang melalui alur dari prekursor  $\text{TiCl}_4$  dan subbab karakterisasi bentuk morfologi dan dispersi partikel  $\text{TiO}_2$  yang pada kain. Untuk mendukung karakterisasi dilakukan pengujian sampel hasil sintesis dan penerapannya dengan menggunakan difraktometer sinar-X (X-RD), spektrometer infra merah (FT-IR), dan mikroskop elektron (SEM).



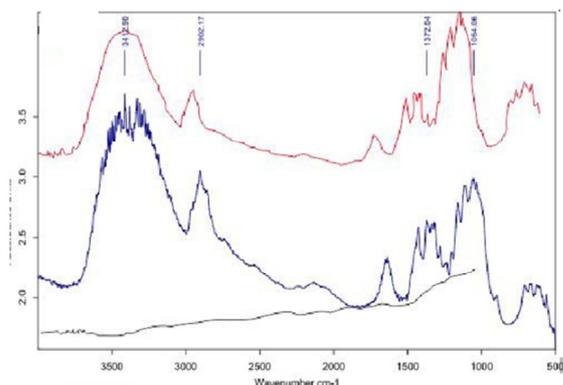
Gambar 1. Difraktogram sinar-X sampel  $\text{TiO}_2$  Merck, XRD  $\text{TiO}_2$  hidrolisis 70 °C (An=Anatase, Brok=Brookit). (a)  $\text{TiO}_2$  Merck, (b)  $\text{TiO}_2$  Hidrolisis 70

## A. Sintesis dan Karakterisasi

### 1. Data Sintesis

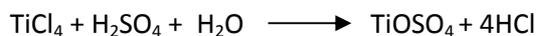
Tahapan sintesis  $\text{TiO}_2$  dilakukan pada temperatur rendah yakni pada kisaran  $0^\circ\text{C}$  untuk proses pertukaran ligan ion klorida dengan ion sulfat. Proses ini bertujuan agar prekursor  $\text{TiCl}_4$  terubah menjadi  $\text{TiOSO}_4$  sehingga mudah diarahkan ke proses pembentukan sol-gel yang selanjutnya diarahkan untuk membentuk  $\text{TiO}_2$  berukuran nanopartikel. Kestabilan sol-gel dalam proses

ini penting karena menjamin pembentukan  $\text{TiO}_2$  pada kisaran nanometer. Partikel nano  $\text{TiO}_2$  pada fasa sol-gel merupakan bentuk kondensasi O-Ti-O yang terbentuk dari prekursor. Proses kondensasi dipengaruhi oleh temperatur hidrolisis.



Gambar 2. Grafik FT-IR dari (a) Kain katun (b) Kain Kitosan  $\text{TiO}_2$ (c)  $\text{TiO}_2$  Hidrolisis 70 °C

Dalam pembuatan sol-gel dengan  $\text{TiCl}_4$  sebagai prekursor dan gugus sulfat sebagai penukar ion klorida, berikut persamaan reaksinya:



Untuk menjamin reaksi tidak mencapai energi aktivasi hidrolisis  $\text{TiCl}_4$ , maka reaksi pertukaran ligan tersebut dilakukan pada temperatur rendah menggunakan *ice water*. Setelah proses pertukaran ligan berlangsung, tahap berikutnya adalah mencari temperatur hidrolisis yang tepat untuk  $\text{TiOSO}_4$  [3]. Selain temperatur hidrolisis, penambahan amonium juga diperlukan untuk mengendalikan pertumbuhan kondensasi dan mengarahkan pada pembentukan  $\text{H}_2\text{TiO}_3$  yang lebih mudah dikendalikan mengikuti persamaan reaksi berikut ini:



Kajian mengenai pengaruh temperatur hidrolisis terhadap ukuran  $\text{TiO}_2$  hasil sintesis dengan memanfaatkan sifat-sifat partikel pada medium air. Partikel berukuran di wilayah nanometer merupakan partikel koloid

sehingga dispersi  $\text{TiO}_2$  berukuran nano pada air akan memiliki karakteristik larutan koloid.

## 2. Data Uji

Informasi mengenai stabilitas dispersi  $\text{TiO}_2$  hasil sintesis untuk  $\text{TiO}_2$  dari berbagai variasi kondisi temperatur hidrolisis. Semakin kecil ukuran partikel hasil sintesis, maka semakin stabil dan menyerupai larutan koloid. Sifat yang demikian dapat ditunjukkan oleh serbuk  $\text{TiO}_2$  hasil sintesis dengan temperatur hidrolisis 70°C, yang ditunjukkan oleh stabilitas larutan nampak tetap homogen meskipun sudah 30 menit semenjak pencampuran.

## 3. Data SEM

Informasi mengenai morfologi dan ukuran  $\text{TiO}_2$  hasil sintesis dengan temperatur hidrolisis 70°C yang menunjukkan bahwa morfologi  $\text{TiO}_2$  berbentuk bola dengan ukuran di kisaran ratusan nanometer. Hal ini mengindikasikan bahwa hasil sintesis dari bubuk  $\text{TiO}_2$  dengan proses hidrolisis telah berhasil dalam kisaran nanometer. Untuk memeriksa kemurnian  $\text{TiO}_2$  hasil sintesis dilakukan pengukuran menggunakan spektrometer infra merah untuk memeriksa keberadaan gugus fungsional  $\text{TiO}_2$  maupun pengotor jika ada dan penggunaan difraktometer sinar-X untuk memeriksa kristalinitas dan komposisi mineral hasil sintesis.

## 4. Data FT-IR

Spektra infra merah untuk  $\text{TiO}_2$  hasil sintesis dan  $\text{TiO}_2$  standar dari Merck menunjukkan serapan serapan yang mirip pada daerah serapan 691,10  $\text{cm}^{-1}$ , 3181,58  $\text{cm}^{-1}$ , 829,97  $\text{cm}^{-1}$ , 773,23  $\text{cm}^{-1}$ , 716,50  $\text{cm}^{-1}$ . Serapan di daerah ini merupakan serapan sidik jari (*finger print*) untuk  $\text{TiO}_2$ . Perbedaan terjadi untuk daerah serapan 3200-3600  $\text{cm}^{-1}$  dan 1400-1600  $\text{cm}^{-1}$ . Spektra infra merah untuk serbuk  $\text{TiO}_2$  suhu hidrolisis 70°C memiliki serapan ganda pada kisaran 3200-3600  $\text{cm}^{-1}$ , yang merupakan daerah serapan

untuk gugus –OH [4] dan –NH. Hal ini mengindikasikan adanya gugus fungsi –OH yang berinteraksi dengan atom Ti yang berasal dari air dan adanya gugus amina (-NH) yang muncul pada kisaran  $3400\text{ cm}^{-1}$ . Munculnya gugus amina ini mengindikasikan keberadaan sisa-sisa amoniak yang digunakan dalam proses masih terikat pada produk  $\text{TiO}_2$  yang diperiksa.

Munculnya serapan untuk gugus pengotor juga ditunjukkan di daerah  $1400\text{-}1600\text{ cm}^{-1}$  yang berkorelasi dengan serapan vibrasi gugus fungsional sulfat ( $\text{O}=\text{S}=\text{O}$ ). Hal ini memberikan informasi bahwa sampel yang diperiksa belum sepenuhnya bebas dari pengotor, meskipun telah dicuci dan diperiksa menggunakan tes  $\text{AgNO}_3$ . Selain pemeriksaan kemurnian dari keberadaan pengotor yang memberikan serapan untuk spektroskopi infra merah, pemeriksaan kemurnian mineral hasil sintesis juga perlu diperiksa dari segi kemurnian fasa dan strukturnya. Untuk mencapai tujuan tersebut dilakukan pengukuran sampel menggunakan difraktometer sinar-X.

Identifikasi komponen penyusun sampel diperiksa dengan mencocokkan harga  $2\theta$  dan  $d_{hkl}$  yang ada pada difraktogram sampel dengan harga  $2\theta$  dan  $d_{hkl}$  mineral yang terdapat dalam *Mineral Powder Diffraction File*.

#### 5. Data X-RD

Hasil karakterisasi sampel menggunakan difraktometer sinar-X (XRD) menunjukkan pola difraksi khas untuk sampel yang diperiksa. Kedua sampel yang diperiksa memberikan pola difraksi dengan puncak yang tinggi dan tajam, hal ini mengindikasikan bahwa kedua sampel yang diperiksa adalah fasa kristalin. Kedua sampel memberikan pola difraksi yang sangat mirip dengan menunjukkan difraksi tajam pada  $2\theta$  ( $^\circ$ ) = 25,2263 $^\circ$ ; 37,7230 $^\circ$ ; 47,956 $^\circ$ ; 53,8363 $^\circ$ ; 55,0098 $^\circ$ ; 62,6408 $^\circ$ ; 75,08 $^\circ$ . Dari identifikasi yang telah dilakukan terhadap sampel  $\text{TiO}_2$  hidrolisis 70 $^\circ\text{C}$  dan  $\text{TiO}_2$  standar

menunjukkan bahwa keduanya tersusun oleh titanium dioksida fasa anatase tanpa adanya fasa lain seperti brookite maupun rutile. Fasa anatase memiliki struktur tetragonal [5])

Pada saat data  $2\theta$  ( $^\circ$ ) = 25,2263 $^\circ$  mempunyai ukuran partikel sebesar 70,5508 nm, 37,7230 $^\circ$  ukuran sebesar 58,5897 nm, 47,956 $^\circ$  ukuran sebesar 55,2029 nm, 53,8363 $^\circ$  ukuran sebesar 56,1139 nm, 55,0098 $^\circ$  ukuran sebesar 56,6025 nm, 62,6408 $^\circ$  ukuran sebesar 115,2006 nm, 75,08 $^\circ$  ukuran sebesar 4,1293 nm.

Dengan memperhatikan data-data di atas, maka pada subbab ini dapat disimpulkan bahwa telah berhasil disintesis  $\text{TiO}_2$  berukuran nano dengan fasa anatase menggunakan teknik hidrolisis pada temperatur 70 $^\circ\text{C}$ . Informasi ini menjadi dasar untuk melanjutkan pada tahap berikutnya yakni penerapan sebagai agen pemutih untuk kain katun.

#### B. Dispersi Partikel $\text{TiO}_2$ Hasil Sintesis pada Kain Katun.

Informasi dari pengujian FT-IR digunakan untuk menganalisis gugus fungsi yang ada pada kain katun yang mungkin terdapat gugus yang sama pada spektra IR

##### 1. Data FT-IR

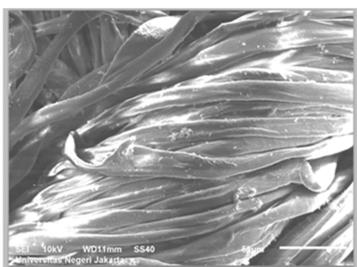
Berdasarkan spektra IR dari kain kitosan sebelum dan sesudah interaksi dengan kitosan terdapat kemiripan pada bilangan gelombang disekitar  $3305\text{ cm}^{-1}$  dan  $1720\text{ cm}^{-1}$ . Serapan pada bilangan gelombang tersebut merupakan vibrasi gugus fungsional –O-H dan C=O regang yang menunjukkan adanya interaksi antara selulosa dan kitosan di grafik FT-IR tersebut [6].

Gugus serapan di sekitar  $1100\text{ cm}^{-1}$  menunjukkan adanya gugus –COH dengan rasio serapan khas kitosan bertambah pada spektra  $710\text{ cm}^{-1}$  mengindikasikan adanya gugus cincin aromatik pada spektra tersebut sehingga adanya tumpang tindih antara kitosan

dan gugus cincin terhadap selulosa yang terdapat pada kain [7].

## 2. Data SEM Kain Kitosan

Konfirmasi terhadap pola dispersi dan interaksi antara serbuk  $\text{TiO}_2$  nanopartikel dan kain katun digunakan SEM. Morfologi pada kain yang diperlihatkan pada instrumen SEM (*Scanning Electron Microscopy*) hasil dari metode *dip coating* (pencelupan) dimana serbuk kitosan dapat dilarutkan dengan campuran asam asetat sehingga menjadi homogen dengan 2,5 % asam asetat dalam 100 mililiter bertujuan untuk melekatkan  $\text{TiO}_2$  merekat terhadap kain. Berdasarkan hasil SEM pada gambar 17, diketahui bahwa karakteristik permukaan pada serat selulosa tertutupi oleh sejumlah besar kitosan. Kitosan hampir keseluruhan melekat pada kain (selulosa) sehingga kemampuan kitosan sebagai pelekat pada kain dikatakan berhasil. Pola interaksi gugus fungsional antara  $\text{TiO}_2$ , kitosan dan kain ditunjukkan dengan spektra FTIR berikut ini.



Gambar 3. Morfologi Permukaan Kain yang Dilekatkan dengan Kitosan

## 3. Data FT-IR Kain Katun dan Kitosan

Informasi dari pengujian FT-IR yang digunakan untuk menganalisis gugus fungsi yang terdapat pada kain katun, kain kitosan  $\text{TiO}_2$ , dan  $\text{TiO}_2$  hidrolisis 70 °C. Berdasarkan grafik di atas adanya interaksi antara selulosa dengan  $\text{TiO}_2$  yang sudah dihidrolisis. Pada grafik di atas dengan spektra yang didapatkan terjadi signal pada  $3305 \text{ cm}^{-1}$  mengindikasikan adanya gugus -OH. Kemungkinan adanya gugus selulosa yang terdapat pada kain.

Letak-letak pita panjang gelombang T - O - T pada sampel-sampel ini memiliki pola yang khas yaitu adanya kecenderungan meningkatnya nilai panjang gelombang dengan adanya prekursor yang terlembam pada kain proses pencelupan sekitar  $650 - 1000 \text{ cm}^{-1}$ . Pada signal  $1100 \text{ cm}^{-1}$  yang terdapat pada -COH adanya rasio yang tumpang tindih antara kitosan dengan serat selulosa. Intensitas dari signal  $1720 \text{ cm}^{-1}$  meningkat dengan adanya penambahan dari rasio  $\text{TiO}_2$ .

## 4. Data SEM Kain Kitosan $\text{TiO}_2$

Karakterisasi SEM digunakan untuk melihat morfologi bentuk bubuk  $\text{TiO}_2$  yang dilapisi dengan kitosan sebagai agen pemutih. Morfologi yang diharapkan adalah nanopartikel  $\text{TiO}_2$  yang didapatkan berkisar 4,1293 nm sampai 115,2006 nm. Hasil SEM untuk sampel yang mendapat perlakuan hasil dari hidrolisis sol-gel prekursornya dan diperlakukan kembali menggunakan larutan emulsi kitosan yang sudah dilarutkan menggunakan asam asetat 2,5 % dalam 100 mililiter untuk  $\text{TiO}_2$  sebagai agen pemutih.

Pada hasil SEM yang didapatkan pada pengukuran sekitar 10 mikrometer masih banyak bubuk  $\text{TiO}_2$  yang tersebar dengan metode stirer bertujuan agar merata pada setiap semua permukaan kain yang ada terdapat pada sampel dan berukuran sangat kecil setelah hasil pada SEM sekitar 0,1 mikrometer mengindikasikan bahwa bubuk  $\text{TiO}_2$  yang dihasilkan pada saat uji SEM sudah terjadi ukuran nanopartikel  $\text{TiO}_2$  sebagai agen pemutih dengan bantuan kitosan sebagai pelekat terhadap kain

## 4. Conclusion/Kesimpulan

### A. Kesimpulan

Hasil penelitian dan pengajiannya melalui karakterisasi SEM, difraksi sinar-X, dan FT-IR mengenai sintesis nanomaterial  $\text{TiO}_2$  kitosan yang diembankan pada kain (selulosa) dengan

TiCl<sub>4</sub> sebagai prekursoranya dapat diambil beberapa kesimpulan:

1. Telah berhasil disintesis TiO<sub>2</sub> dari TiCl<sub>4</sub> menggunakan metode hidrolisis yang dilanjutkan sol-gel yang menghasilkan TiO<sub>2</sub> berukuran nano dengan ukuran yang seragam.
2. Ukuran nanopartikel TiO<sub>2</sub> didapatkan optimal pada suhu 70 °C, yang menghasilkan TiO<sub>2</sub> berukuran nano dengan ukuran di kisaran 4,1293 nm sampai 115,2006 nm berfasa anatase.
3. Telah terjadi interaksi antara TO<sub>2</sub> kitosan dan kain pada pengujian dispersi serbuk TiO<sub>2</sub> hasil sintesis pada kain dengan bahan pendukung kitosan sangat stabil untuk melekatkan bubuk TiO<sub>2</sub> pada kain

#### B. Saran

Diperlukan penelitian lebih lanjut mengenai pembuatan larutan emulsi kitosan nanopartikel TiO<sub>2</sub> karena banyak menggunakan pelarut dan sampel yang dihasilkan agak sedikit sebagai agen pemutih pada kain dengan berbagai metode.

#### Daftar Pustaka

- [1] Chen, 2010. Carboxymethyl-chitosan coating to block photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub> nanoparticles, *Text. Res. J.*, 80, 2214-2222
- [2] Hajja, Su, et al. 2008. *Antibacterial and anti-midew behavior of chitosan/nano-TiO<sub>2</sub> composite emulsion*, Volume 2008
- [3] Hinklin, Tom. 2008. *Processing of Nanoparticle Structures and Composites*. Ceramic Transactions, Volume 208
- [4] Zhu, Yongfa, et al. 2000. *The synthesis of nanosized TiO<sub>2</sub> powder using a sol-gel method with TiCl<sub>4</sub> as a precursor*.
- [5] Khanna PK, Singh N, Charan S. 2007. Synthesis of nano-particles of anatase-TiO<sub>2</sub> and preparation of its optically transparent film in PVA. *Materials Letters*; 61:4725–4730.
- [6] Han H, Zan L, Zhong J, Zhang L, Zhao X. 2004. The preparation of high-surface area nanocrystalline TiO<sub>2</sub> films using easy-reggregation particles in solution. *Material Science and Engineering B*; 110:227-232
- [7] Hench, L. 1990. *The sol-gel process*, Acc. Chem Res, Jerman: 33-72 hlm.