



Sintesis dan Karakterisasi Nanopartikel TiO₂ sebagai Adsorben Pengolahan Limbah Zat Warna Methylene Blue

Synthesis and Characterization of TiO₂ Nanoparticle as Adsorbent on The Treatment of Methylene Blue Dye Pollutant

Ridhawati Thahir^{1*}, Abdul Wahid Wahab², Nursiah La Nafie², Indah Raya²

¹ Jurusan Teknik Kimia, Politeknik Negeri Ujung Pandang, Jl. Perintis Kemerdekaan Km. 10 Makassar, 90245, Sulawesi Selatan, Indonesia

² Jurusan Kimia, Fakultas MIPA, Universitas Hasanuddin, Jl. Perintis Kemerdekaan Km. 10 Makassar, 90245, Sulawesi Selatan, Indonesia

*E-mail: ridha331@poliupg.ac.id

Terima draft: 06 April 2019; Terima draft revisi: 13 Mei 2019; Disetujui: 17 Mei 2019

Abstrak

Limbah zat warna *methylene blue* (MB) merupakan polutan organik dari industri kimia. Parameter kandungan zat warna MB yang diizinkan dalam bentuk *methylene blue active substance* (MBAS) tidak melebihi 200 µg/L. Sistem pengolahan limbah zat warna MB dapat dilakukan melalui proses adsorpsi menggunakan nanopartikel TiO₂. Penelitian ini bertujuan untuk mensintesis nanopartikel TiO₂ menggunakan surfaktan polivinil alkohol (PVA) dan titanium tetraisopropoksida (TTIP) sebagai prekursor melalui proses sol-gel yang diikuti proses hidrotermal pada suhu kalsinasi 400 dan 600°C. Hasil karakteristik spektrum *X-ray diffraction* (XRD) menunjukkan bentuk kristal tetragonal, fase anatase, dan ukuran partikel sekitar 1,66-3,15 nm. Spektroskopi *infrared* membuktikan adanya ikatan gugus Ti-O pada spektrum 467 cm⁻¹ dan adanya gugus hidroksil pada permukaan TiO₂. Analisis *differential scanning calorimeter* (DSC) menunjukkan kestabilan termal TiO₂ pada suhu 250°C. Aplikasi nanopartikel TiO₂ sebagai adsorben MB dilakukan melalui proses fotodegradasi menggunakan lampu Hg 150 watt selama 60 menit. Kapasitas adsorpsi terbesar diperoleh pada sampel TiO₂ yang dikalsinasi pada suhu 600°C sebesar 217 mg/g dan daya adsorpsi 81%. Proses adsorpsi MB menggunakan nanopartikel TiO₂ dapat mengikuti persamaan isoterm Langmuir dan Freundlich dengan nilai koefisien determinasi, R² mendekati nilai 1.

Kata kunci: nanopartikel, TiO₂, *methylene blue*, proses adsorpsi, limbah zat warna

Abstract

Methylene blue (MB) dye waste is organic pollutant from the chemical industry. The parameters of the MB dye content that are permitted in the form of methylene blue active substance (MBAS) do not exceed 200 µg/L. The MB dye waste treatment system can be carried out through the adsorption process using TiO₂ nanoparticles. This study aims to synthesize TiO₂ nanoparticles using PVA as surfactant and titanium tetraisopropoxide (TTIP) as precursors through a sol-gel process followed by a hydrothermal process at 400 and 600°C calcination temperatures. The results of the XRD spectrum characteristics show tetragonal crystal shape, anatase phase, and particle size around 1.66-3.15 nm. IR (infrared) spectroscopy proves the existence of Ti-O group bonds in the spectrum of 467 cm⁻¹ and the presence of hydroxyl groups on the surface of TiO₂. DSC analysis shows the thermal stability of TiO₂ at 250°C. The application of TiO₂ nanoparticles as MB adsorbents was carried out through photodegradation using 150 watt Hg lamps for 60 minutes. The largest adsorption capacity was obtained from the calcined TiO₂ samples at 600°C at 217 mg/g and 81% adsorption capacity. The adsorption process of MB by TiO₂ nanoparticles follow the equation of Langmuir and Freundlich isotherms with the coefficient of determination, R² close to the value of 1.

Keywords: nanoparticle, TiO₂, *methylene blue*, adsorption process, dye pollutant

1. Pendahuluan

Material nanopartikel merupakan produk pengembangan sains dan teknologi yang material nanoteknologi adalah nanopartikel titanium dioksida (TiO₂) yang memiliki

memiliki potensi untuk menghasilkan rekayasa material baru dan memiliki sifat yang berbeda dengan produk sejenis berukuran makropartikel. Salah satu produk ukuran diameter partikel 1-100 nm (Horikoshi and Serpone 2013). Rekayasa

material nanopartikel TiO_2 memiliki kemampuan sebagai *dye sensitized solar cell* (Muniz dkk., 2011), *catalytic converter* (Setiyono dan Widjanarko 2018), dan aktifitas katalitik sehingga dapat digunakan sebagai adsorben pada sistem pengolahan pencemaran lingkungan seperti degradasi warna dichlorophenol-indophenol (Hamad dkk., 2016), penghilangan logam berat Pb(II) (Khalaf dkk. 2018) dan degradasi zat warna *methylene blue* (MB) (Han dkk., 2019).

Zat warna MB merupakan zat organik sintetik yang digunakan sebagai pewarna pada industri kerajinan batik, kosmetik, dan industri kertas. Buangan limbah industri yang masih mengandung polutan MB dapat mencemari lingkungan. Berdasarkan Peraturan Pemerintah No. 82 tahun 2001 tentang kriteria mutu air, bahwa parameter kandungan zat organik *methylene blue active substance* (MBAS) dalam air adalah 200 $\mu\text{g/L}$. Beberapa sistem pengolahan limbah sebelum dibuang ke lingkungan dapat dilakukan melalui metode pengendapan menggunakan koagulan, ultrafiltrasi, degradasi fotokatalitik dan proses adsorpsi (Ahmaruzzaman 2011). Sistem pengolahan polutan melalui proses pengendapan yang diikuti dengan koagulasi dapat diterapkan jika kandungan polutan >1000 mg/L (Barakat 2011). Metode adsorpsi merupakan alternatif sistem pengolahan polutan untuk menjerap zat warna MB pada konsentrasi MB rendah 5-60 mg/L (Etim dkk., 2016). Peningkatan kapasitas adsorpsi MB dapat dilakukan melalui metode aktivasi adsorben, seperti aktivasi fisika (pemanasan adsorben) dan aktivasi kimia menggunakan bahan kimia yang memiliki situs aktif di permukaan (Adegoke dan Bello 2015).

Nanopartikel TiO_2 yang digunakan sebagai adsorben MB didasarkan pada sifat semikonduktor, kristalinitas, fase kristal, dan sisi aktif permukaan (Jin dkk., 2018). Fotodegradasi MB merupakan proses degradasi menggunakan cahaya tampak (*visible light*). Selain itu, nanopartikel TiO_2 merupakan oksida logam tidak beracun, memiliki stabilitas termal yang tinggi, dan memiliki kemampuan oksidasi yang tinggi. Proses fotodegradasi digunakan untuk menghilangkan polutan zat organik menjadi senyawa yang lebih ramah lingkungan.

Performa nanopartikel TiO_2 yang digunakan sebagai adsorben MB tergantung pada preparasi prekursor titanium, seperti penggunaan surfaktan (Khalaf dkk., 2018), metode sintesis (Muniz dkk., 2011), dan

kondisi proses kalsinasi pada pembentukan fase kristal TiO_2 (Yin dkk., 2016). Secara umum, sintesis nanopartikel TiO_2 dapat dilakukan melalui pendekatan *top-down* dan *bottom-up* (Khairurrijal 2008; Abdullah dkk., 2008). Pendekatan *top-down* (fisika) pada sintesis nanopartikel dilakukan melalui proses pemecahan material besar untuk menghasilkan material berukuran kecil (nanometer), sedangkan pendekatan *bottom-up* (kimia) adalah penyusunan material yang berukuran atom/kluster sehingga diperoleh partikel yang berukuran nanometer. Penentuan ukuran kristal nanopartikel TiO_2 menggunakan persamaan Scherrer

$$d = \frac{K\lambda}{B \cos \theta} \quad (1)$$

dimana d adalah ukuran kristal (nm), K adalah konstanta Scherrer (untuk fase tetragonal $k = 0,98$), λ adalah panjang gelombang sinar-X ($\lambda = 0,6464$ nm), B adalah nilai FWHM dan θ adalah sudut difraksi Bragg.

Pendekatan yang dilakukan dalam penelitian sintesis nanopartikel TiO_2 ini adalah gabungan dari pendekatan fisika dan kimia. Pendekatan fisika digunakan pada proses *ultrasonic cell disruptor*, di mana gelombang ultrasonic pada frekuensi 40 MHz dikontakkan pada media larutan dan metode hidrotermal (Vittayakorn dkk., 2013) untuk menghasilkan ukuran nanopartikel. Pendekatan kimia digunakan pada reaksi antara prekursor TTIP dan surfaktan PVA dalam larutan etanol pada kondisi asam. Selama proses reaksi akan terbentuk nukleus-nukleus sebagai *micell* pertumbuhan nanopartikel (Zheng dkk. 2016).

Nanopartikel TiO_2 memiliki kemampuan fotokatalitik, reaktivitas permukaan sehingga memiliki potensi aplikasi yang sangat luas. Beberapa penelitian telah dilakukan untuk mengkaji variabel proses pembentukan nanopartikel TiO_2 serta aplikasi sebagai adsorben. Ichsan dkk, 2015 mensintesis TiO_2 melalui variasi pH larutan prekursor 9, 11, dan 12. Hasil penelitian menunjukkan ukuran kristal TiO_2 11-16 nm. pH larutan 9 memiliki efisiensi 55,44% untuk mendegradasi MB. Fotodegradasi MB dipengaruhi oleh ukuran kristal, di mana semakin kecil ukuran kristal TiO_2 maka semakin efektif dalam mendegradasi konsentrasi MB (Ichsan dkk., 2015). Ridhawati dkk, 2018 melakukan sintesis nanopartikel TiO_2 menggunakan prekursor titaniumisopropoksida dan Pluronic sebagai surfaktan pada suhu kalsinasi 500°C untuk

mendegradasi MB dan logam Cu(II). Kapasitas adsorpsi terhadap MB adalah 96 mg/g dan logam Cu sebesar 450 mg/g (Thahir dkk., 2018)

Jian dkk 2016 melakukan penelitian untuk meningkatkan kemampuan degradasi zat warna *rhodamine B* 65% melalui pembentukan TiO₂ fase anatase yang disisipkan logam W dan N. Metode yang digunakan adalah solvotermal pada suhu 160°C selama 16 jam (Zheng dkk., 2016). Penelitian yang serupa dilakukan oleh Tianliang dkk. 2016, di mana nanopartikel TiO₂ yang dihasilkan memiliki fase anatase, luas permukaan spesifik 119 m²/g pada suhu kalsinasi 450°C. Peningkatan degradasi *methyl orange* diperoleh pada pemanasan 400 dan 500°C. Pemanasan pada suhu 600°C dapat menurunkan aktivitas degradasi karena volume pori dan luas permukaan TiO₂ menurun (Lu dkk., 2017). Qianqian dkk., 2016 melakukan preparasi TiO₂ mesopori menggunakan metode sol-gel yang dikombinasi dengan proses kalsinasi dua tahap. TiO₂ yang dihasilkan memiliki ukuran kristal 7-11 nm dan ukuran pori 16-44 nm. Proses kalsinasi dua tahap dapat meningkatkan intensitas absorpsi cahaya tampak (Yin dkk., 2016).

Adapun temuan yang ditargetkan adalah material TiO₂ yang memiliki karakteristik struktur anatase dan posisi pita valensi tajam sehingga menghasilkan kisi positif yang menunjukkan kekuatan oksidasi yang cukup. Sifat properti ini akan memudahkan TiO₂ mendegradasi MB. Sintesis nanopartikel TiO₂ yang dilakukan dalam penelitian ini mengacu pada penelitian sebelumnya, yaitu penggunaan polivinil alkohol (PVA) sebagai surfaktan, dan prekursor TTIP sebagai sumber titanium pada suhu 500°C (Thahir dkk., 2019). Variasi suhu kalsinasi 400 dan 600°C dilakukan untuk mengkaji pengaruh metode aktivasi fisika melalui proses pemanasan adsorben TiO₂.

Aplikasi nanopartikel TiO₂ sebagai adsorben MB dilakukan untuk mengetahui daya adsorpsinya. Proses adsorpsi MB pada permukaan TiO₂ terjadi karena material adsorben merupakan material berpori sehingga memungkinkan penjerapan MB ke dalam pori TiO₂. Selain itu terjadi interaksi gugus Ti-O dan Ti-O-Ti sebagai gugus aktif yang berperan dalam proses adsorpsi MB. Parameter proses adsorpsi yang dikaji adalah kapasitas adsorpsi TiO₂ terhadap MB. Penentuan kapasitas adsorpsi mengikuti persamaan isoterm Langmuir atau isoterm Freundlich. Model adsorpsi Langmuir berdasarkan asumsi bahwa proses adsorpsi

terjadi pada permukaan yang spesifik dan monolayer (adsorpsi permukaan). Model adsorpsi Freundlich memperkirakan proses adsorpsi pada permukaan yang heterogen karena permukaan adsorben adalah multilayer (Bleam 2017).

Persamaan isoterm adsorpsi Langmuir untuk menentukan kapasitas adsorpsi merupakan persamaan garis linier:

$$\frac{C_e}{(X/m)} = \frac{1}{a \cdot K_L} + \frac{1}{a} C_e \quad (2)$$

Keterangan:

C_e : konsentrasi kesetimbangan, mg/L

X/m : jumlah zat teradsorpsi per gram adsorben

a : kapasitas adsorpsi, mg/g

K_L : tetapan kesetimbangan Langmuir

Bentuk persamaan isoterm adsorpsi Freundlich adalah persamaan linier:

$$\log(X/m) = \log(K_f) + \frac{1}{n} \log C_e \quad (3)$$

Keterangan:

C_e : konsentrasi kesetimbangan, mg/L

X/m : jumlah zat teradsorpsi per gram adsorben

n : kapasitas adsorpsi, mg/g

K_f : tetapan kesetimbangan Freundlich

Jumlah zat teradsorpsi dapat ditentukan melalui persamaan (Bleam 2012)

$$(X/m) = \frac{(C_0 - C_i)}{m} V \quad (4)$$

Keterangan:

C_i, f : konsentrasi awal, akhir, mg/g

q(C) : jumlah zat teradsorpsi per gram adsorben

V : volume larutan, L

m : massa adsorben, g

Penentuan persentase penurunan konsentrasi MB melalui proses adsorpsi dihitung berdasarkan konsentrasi MB (mg/L) yang terjerab (C₀-C_i) terhadap konsentrasi MB awal.

$$\% \text{ Penyisihan} = \frac{(C_0 - C_i)}{C_0} 100 \quad (5)$$

2. Metodologi

2.1. Bahan dan Alat

Bahan yang digunakan dalam penelitian ini adalah titanium tetraisopropoksida (TTIP, Sigma Aldrich), polivinil alkohol (PVA, Sigma Aldrich), etanol (Merck), asam asetat (Merck), zat warna *methylene blue* (MB, Merck), dan aquades.

Adapun peralatan yang digunakan adalah *magnetic stirrer*, seperangkat alat gelas *ultrasonic cell disruptor*, furnace, oven, box

adsorpsi yang dilengkapi lampu Hg 150 watt, instrumen pengujian karakteristik nanopartikel TiO₂ yang meliputi penentuan ukuran partikel, fase, dan struktur kristal TiO₂ menggunakan metode difraksi sinar-X, analisis spektrum ikatan Ti-O menggunakan *Fourier transform infrared (FTIR)*, dan analisis temperatur gelas, titik kristal dan temperatur lebur menggunakan *differential scanning calorimeter (DSC)*.

2.2. Preparasi nanopartikel

Penelitian ini bertujuan untuk mensintesis material yang memiliki ukuran diameter partikel 1-100 nm. Preparasi nanopartikel TiO₂ dilakukan dengan melarutkan surfaktan PVA, TTIP, etanol, dan asam asetat. Analisis karakteristik menggunakan uji fase kristal, karakteristik ikatan Ti-O dan Ti-O-Ti, analisis termal, dan aplikasi sebagai adsorben MB.

Adapun variabel tetap dalam penelitian ini adalah volume *precursor* TTIP 15 mL, berat PVA 2.4 gram, volume etanol 60 mL, volume asam asetat 6 mL. Variabel berubah adalah temperatur kalsinasi 400°C (sampel TiO₂-400) dan kalsinasi pada 600°C (sampel TiO₂-600)

2.3. Sintesis Nanopartikel TiO₂

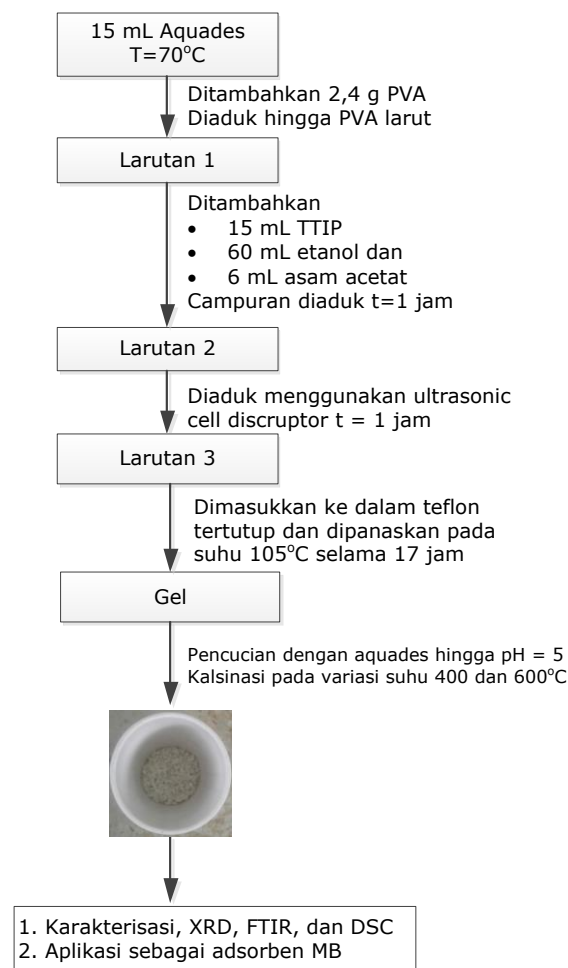
Sebanyak 2.4 g PVA dilarutkan ke dalam 15 mL aquades panas (70°C), diaduk hingga PVA larut sempurna. Penambahan 15 mL TTIP, 60 mL etanol, dan 6 mL asam asetat. Pengadukan larutan dilakukan selama 1 jam menggunakan *magnetic stirrer*, lalu dilanjutkan dengan menggunakan alat *ultrasonic cell disruptor* selama 1 jam. Selanjutnya larutan dimasukkan ke dalam teflon tertutup dan dipanaskan pada suhu 105°C selama 17 jam. Gel yang terbentuk dicuci hingga pH 5 dan dikalsinasi pada suhu 400 dan 600°C

2.4. Karakterisasi Nanopartikel TiO₂

Analisis karakteristik fase kristal dan ukuran diameter partikel menggunakan XRD Bruker D2 *Phaser Diffractometer System* Cu K α , 1,5406Å yang bekerja pada 40 kV, 30 mA, step size 0,02° pada kisaran pengukuran 2 θ 10-80°. Analisis gugus fungsi ikatan Ti-O dilakukan menggunakan FTIR Shimadzu 8400S, pellet KBr pada bilangan gelombang 450-4000 cm⁻¹. Analisis sifat termal menggunakan alat DSC-60 Plus Shimadzu untuk mengidentifikasi suhu transisi gelas, suhu kristalin, dan suhu pelelehan. Kisaran suhu yang digunakan adalah 20-250°C selama 20 menit.

2.5. Aplikasi sebagai Adsorben Methylene Blue

Disiapkan 50 ml larutan MB pada variasi konsentrasi 20-100 ppm ke dalam gelas kimia 100 mL. Sebanyak 0,1 g nanopartikel TiO₂ dimasukkan ke dalam larutan MB, selanjutnya dilakukan proses adsorpsi dalam box yang dilengkapi lampu Hg 150 watt.



Gambar 1. Diagram alir penelitian

Proses adsorpsi dilakukan pada waktu optimum 1 jam sambil diaduk menggunakan magnetic stirrer. Setelah mencapai waktu optimum 1 jam, larutan disaring dan dianalisis konsentrasi akhir menggunakan spektrofotometer uv-vis pada panjang gelombang 664 nm.

3. Hasil dan Pembahasan

3.1. Gugus Fungsi nanopartikel TiO₂

Analisis FTIR digunakan untuk mengidentifikasi spektrum ikatan yang terjadi pada gugus fungsi Ti-O dan Ti-O-Ti. Gambar 2 menunjukkan spektrum Ti-O

berada pada bilangan gelombang 400-700 cm^{-1} , sedangkan Ti-OH berada pada spektrum 2500-3800 cm^{-1} (Khalaf dkk. 2018). Spektrum 1616-1624 menunjukkan gugus hidroksil dan penyerapan air pada permukaan TiO_2 (Bakre dan Tilve 2018).

3.2. Ukuran Partikel TiO_2

Analisis karakteristik ukuran partikel, fase dan bentuk struktur kristal nanopartikel TiO_2 dilakukan dengan menggunakan XRD. Gambar 3 menunjukkan hasil difraksi XRD intensitas puncak sampel TiO_2 -600 lebih tajam jika dibandingkan dengan sampel TiO_2 -400. Hal ini sesuai dengan penelitian yang dilakukan oleh Xiaotong dkk, 2017. Pemanasan pada suhu yang lebih tinggi akan menghasilkan kristal yang lebih sempurna (Jin dkk. 2018). Struktur kristal sampel TiO_2 -400 dan TiO_2 -600 memiliki fase anatase dan bentuk tetragonal yang sama.

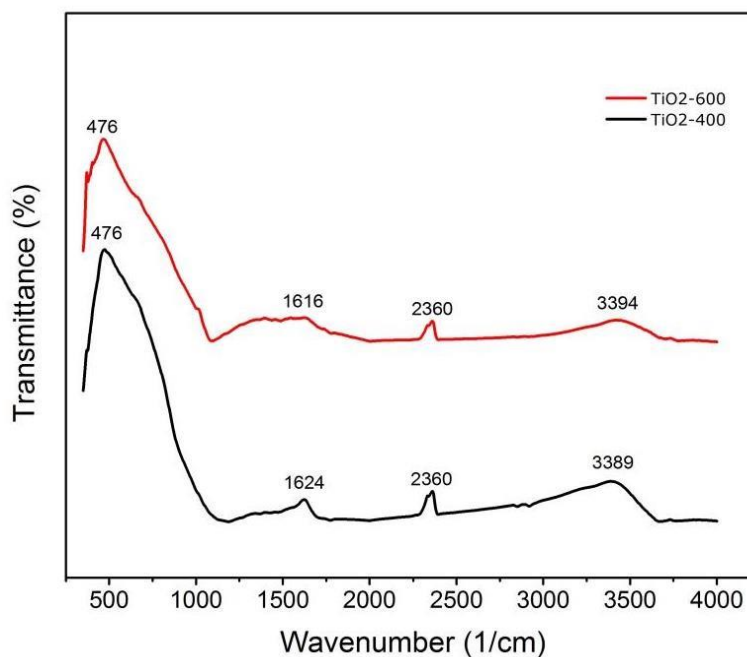
Penentuan ukuran kristal menggunakan persamaan Scherrer dengan mengambil tiga puncak tertinggi yaitu ($2\theta = 25.3^\circ, 37.8^\circ$ dan 48.1°) yang terdapat pada difragtogram XRD. Ukuran kristal sampel TiO_2 -400 adalah 3,15 nm dan TiO_2 -600 adalah 1,66 nm. Ukuran kristal sampel TiO_2 yang dihasilkan relatif lebih kecil jika dibandingkan dengan yang diperoleh Xiaotong dkk., 2016. Hal ini disebabkan karena metode preparasi sampel nanopartikel TiO_2 menggunakan

ultrasonic cell discriptor pada frekuensi 40 MHz. Selain itu, proses hidrotermal dalam teflon tertutup mampu menghasilkan nukleasi berukuran kecil. Kontrol ukuran partikel dapat dilakukan dari preparasi prekursor dan surfaktan (Yin dkk., 2016)

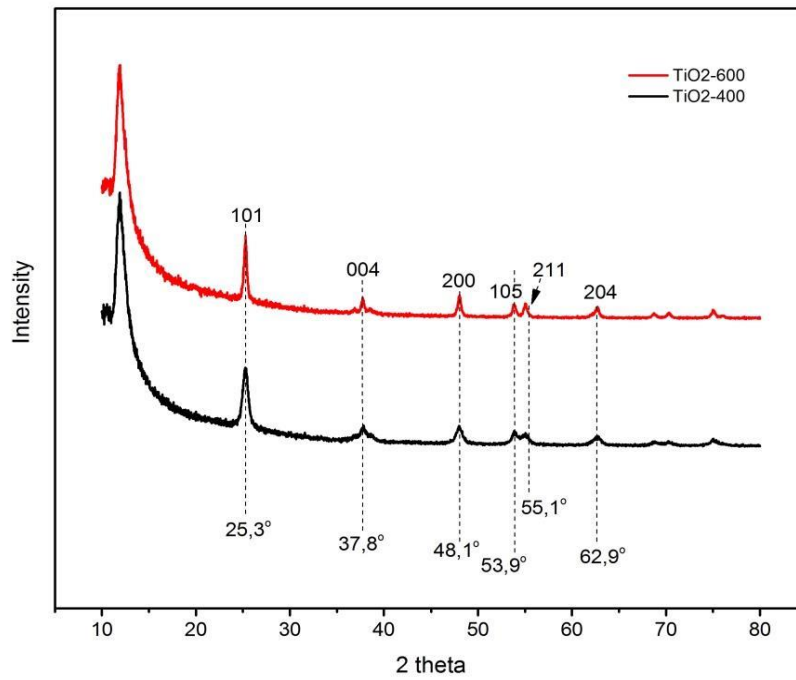
Berdasarkan data JCPDS No. 21-1276, difraksi puncak sampel TiO_2 pada Gambar 3 terjadi pada 2θ : $25.3^\circ, 37.8^\circ, 48.1^\circ, 53.9^\circ, 55.1^\circ$, dan 62.9° yang berkorelasi dengan intensitas hkl (101), (004), (200), (105), (211), dan (204). Spektrum XRD sampel TiO_2 yang diperoleh sesuai dengan penelitian yang telah dilakukan oleh Tianliang dkk, 2016. Posisi dan intensitas puncak sampel TiO_2 -600 lebih sempit dan tajam, sehingga sifat kristalnya lebih sempurna (Lu dkk. 2017).

3.3. Analisis Termal Nanopartikel TiO_2

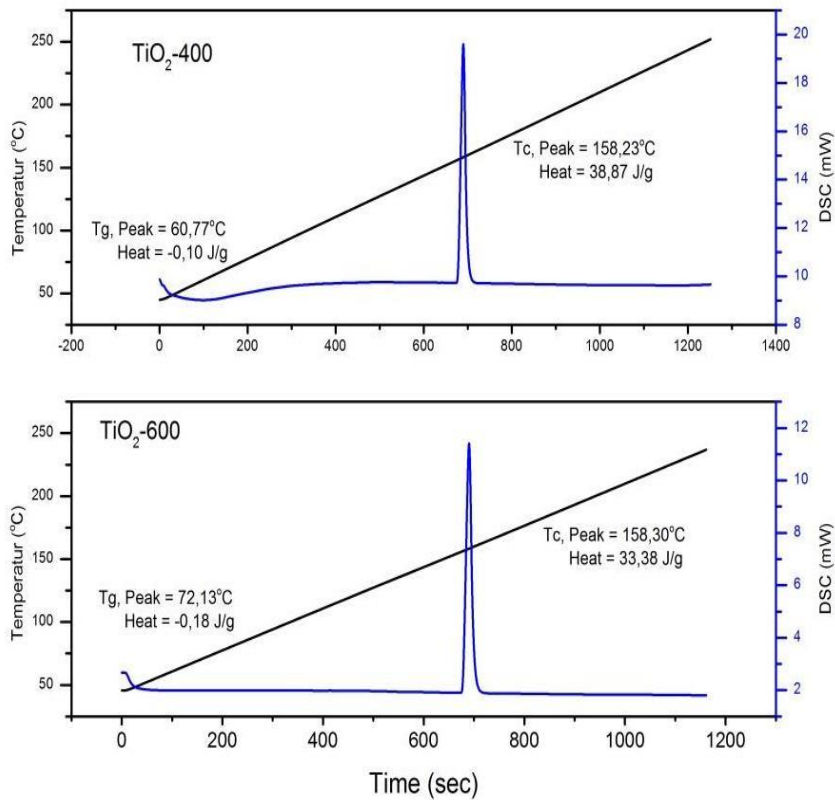
Karakterisasi termal nanopartikel TiO_2 menggunakan DSC yang diukur pada suhu 25-250°C selama 20 menit. Gambar 4 menunjukkan panas yang diserap atau dilepas oleh material saat terjadi perubahan fase. Perubahan fase transisi gelas ($T_g = 60,77-72,33^\circ\text{C}$) melepaskan panas 0,10-0,18 J/g. Sedangkan peak yang tajam merupakan titik kristal pada suhu 158°C membutuhkan panas sekitar 33-38 J/g.



Gambar 2. Spektrum FTIR sampel TiO_2



Gambar 3. Spektrum XRD Sampel TiO₂



Gambar 4. Difraktogram DSC sampel TiO₂

Peak yang tajam pada titik kristal menunjukkan material yang diperoleh memiliki kemurnian yang tinggi. Difraktogram DSC tidak ada peak titik lebur.

Hal ini menunjukkan bahwa sampel nanopartikel TiO₂ belum meleleh pada suhu 250°C (Schaefer 2010).

3.4. Adsorpsi Fotodegradasi Methylene Blue

Proses adsorpsi isoterm dilakukan untuk menurunkan konsentrasi MB dalam larutan. Metode yang digunakan adalah fotodegradasi dari sinar lampu Hg 150 watt dalam box tertutup selama 60 menit (kondisi optimum penyerapan MB menggunakan adsorben TiO₂) (Thahir dkk. 2019). Berat adsorben TiO₂ yang digunakan 0,1 g. Konsentrasi larutan MB adalah 20, 40, 60, 80, dan 100 ppm. Penentuan konsentrasi awal dan akhir dilakukan menggunakan spektrofotometer uv-vis. Tabel 1 menunjukkan data perhitungan daya adsorpsi nanopartikel TiO₂ terhadap MB.

Tabel 1. Data Perhitungan Daya Adsorpsi

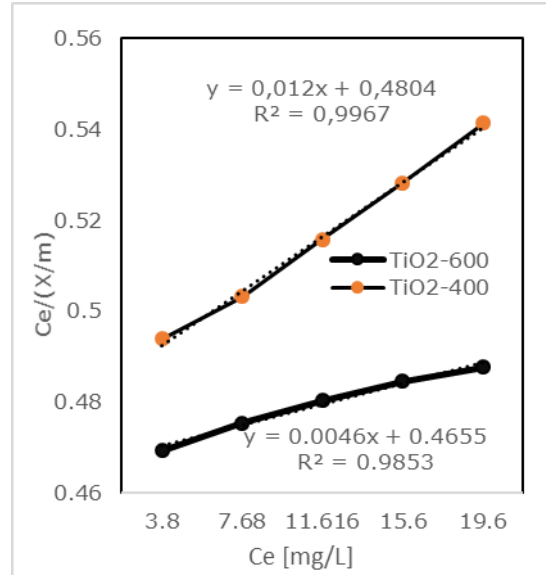
Sampel	Co	Ce	Co-Ce	Efisiensi adsorpsi, %
TiO ₂ -400	20	3,96	16,04	80,2
	40	8,04	31,96	79,9
	60	12,30	47,70	79,5
	80	16,71	63,29	79,1
	100	21,30	78,70	78,7
TiO ₂ -600	20	3,80	16,20	81,0
	40	7,68	32,32	80,8
	60	11,62	48,38	80,6
	80	15,60	64,40	80,5
	100	19,60	80,40	80,4

Data Tabel 2 digunakan untuk membuat persamaan garis lurus, nilai R² dan konstanta Langmuir dan Freundlich.

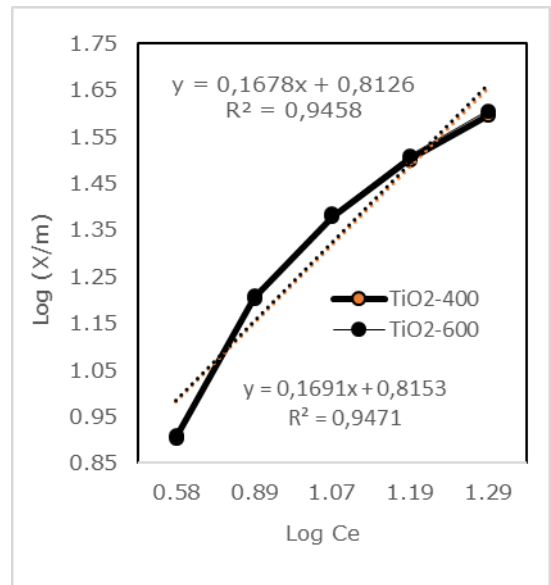
Tabel 2. Isoterm adsorpsi Freundlich dan Langmuir

Sampel	X/m	Ce/(X/m)	Log Ce	Log (X/m)
TiO ₂ -400	8,02	0,494	0,60	0,90
	15,98	0,503	0,91	1,20
	23,85	0,516	1,09	1,38
	31,64	0,528	1,22	1,50
	39,35	0,541	1,33	1,59
TiO ₂ -600	8,10	0,469	0,58	0,91
	16,16	0,475	0,89	1,21
	24,20	0,480	1,07	1,38
	32,20	0,484	1,19	1,51
	40,20	0,487	1,29	1,60

Untuk menentukan kapasitas adsorpsi sampel TiO₂, terlebih dahulu dihitung jumlah adsorbat MB yang terjerap per gram adsorben. Selanjutnya ditentukan kapasitas adsorpsi TiO₂ melalui persamaan linier dengan membandingkan isoterm adsorpsi Langmuir dan Freundlich. Parameter uji adsorpsi nanopartikel TiO₂ adalah kapasitas adsorpsi (a, mg/g), nilai R², dan penentuan tipe adsorpsi *single-layer* atau *multi-layer* melalui perbandingan persamaan isoterm adsorpsi Langmuir dan Freundlich.



Gambar 5. Adsorpsi Isoterm Langmuir sampel TiO₂



Gambar 6. Adsorpsi Isoterm Freundlich sampel TiO₂

Gambar 5 dan 6 menunjukkan parameter uji adsorpsi isoterm Langmuir dan Freundlich. Nilai R² pada uji adsorpsi Langmuir mendekati angka 1 (R² sampel TiO₂-600 adalah 0,9853 dan R² sampel TiO₂-400 lebih tinggi yaitu 0,9967), sedangkan nilai R² adsorpsi Freundlich lebih rendah sekitar 0,94. Hal ini dapat disimpulkan bahwa adsorpsi MB dapat terjadi pada permukaan *single-layer* atau *multi-layer*. Kapasitas adsorpsi nanopartikel TiO₂ terhadap MB sangat besar, sekitar 83-217 mg/g. Hal ini disebabkan karena ukuran partikel TiO₂ yang sangat kecil sehingga luas permukaan kontak dengan MB juga semakin besar.

Persamaan isoterm Langmuir dan Freundlich dari adsorben nanopartikel TiO₂-400 dapat diketahui nilai konstanta Langmuir adalah K_L 0,025 L/mg dan konstanta Freundlich K_f 6,48 L/mg, sedangkan adsorben nanopartikel TiO₂-400 memiliki nilai K_L 0,01 L/mg dan K_f 6,535 L/mg.

4. Kesimpulan

Nanopartikel TiO₂ dapat disintesis menggunakan surfaktan PVA dan prekursor TTIP melalui metode sol-gel diikuti metode hidrotermal pada suhu kalsinasi 400-600°C. Karakteristik TiO₂ yang dihasilkan memiliki bentuk struktur tetragonal, fase anatase, dan ukuran partikel 1,66-3,15 nm. Spektrum ikatan gugus Ti-O 476 cm⁻¹. Analisis DSC menunjukkan nanopartikel TiO₂ memiliki stabilitas termal yang tinggi. Daya adsorpsi nanopartikel TiO₂ terhadap MB sebesar 81% dan kapasitas adsorpsi sekitar 83-217 mg/g. Adsorpsi MB pada permukaan TiO₂ dapat menggunakan persamaan adsorpsi isoterm Langmuir atau Freundlich dengan nilai koefisien korelasi R² ≈ 1.

Ucapan Terimakasih

Ucapan terimakasih kepada Politeknik Negeri Ujung Pandang, Universitas Hasanuddin, dan KEMENRISTEKDIKTI atas beasiswa BPPDN Program Doktor Ilmu Kimia.

Daftar Pustaka

- Abdullah M, Virgus Y, Nirmin, Khairurrijal (2008) Review: Sintesis Nanomaterial. *Jurnal Nanosains & Nanoteknologi* 1:33-57
- Adegoke KA, Bello OS (2015) Dye sequestration using agricultural wastes as adsorbents. *Water Resources and Industry* 12:8-24.
- Ahmaruzzaman M (2011) Industrial wastes as low-cost potential adsorbents for the treatment of wastewater laden with heavy metals. *Advances in Colloid Interface Science* 166:36-59.
- Bakre PV, Tilve SG (2018) Direct access to highly crystalline mesoporous nano TiO₂ using sterically bulky organic acid templates. *Journal of Physics Chemistry of Solids* 116:234-240.
- Barakat MA (2011) New trends in removing heavy metals from industrial wastewater. *Arabian Journal of Chemistry* 4:361-377.
- Bleam W (2017) Chapter 8 - Surface Chemistry and Adsorption. In: *Bleam W (ed) Soil and Environmental Chemistry* (Second Edition). Academic Press, 385-443
- Bleam WF (2012) Chapter 9 - Adsorption and Surface Chemistry. In: *Bleam WF (ed) Soil and Environmental Chemistry*. Academic Press, Boston, 371-407
- Etim UJ, Umoren SA, Eduok UM (2016) Coconut coir dust as a low cost adsorbent for the removal of cationic dye from aqueous solution. *Journal of Saudi Chemical Society* 20:S67-S76.
- Hamad HA, Sadik WA, Abd El-latif MM, et al (2016) Photocatalytic parameters and kinetic study for degradation of dichlorophenol-indophenol (DCPIP) dye using highly active mesoporous TiO₂ nanoparticles. *Journal of Environmental Sciences* 43:26-39.
- Han Z, Jin J, Wang Y, et al (2019) Encapsulating TiO₂ into Polyvinyl Alcohol Coated Polyacrylonitrile Composite Beads for the Effective Removal of Methylene Blue. *Journal of The Brazilian Chemical Society* 30:211-223.
- Horikoshi S, Serpone N (2013) Introduction to Nanoparticles. In: *Microwaves in Nanoparticle Synthesis*, First edition. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, pp 1-24
- Ichsan N, Zharvan V, Daniyanti R, et al (2015) Pengaruh pH pada Pembentukan Nano-powder TiO₂ Fase Anatase dan Sifat Fotokatalisnya. *Jurnal Fisika dan Aplikasinya* 11:60-63
- Jin X, Yuan K, Xu C, et al (2018) Water steam modified crystallization and microstructure of mesoporous TiO₂ nanofibers. *Ceramics International* 44:2158-2164.
- Khairurrijal K (2008) Fabrikasi Material Nanokomposit Superkuat, Ringan dan Transparan Menggunakan Metode Simple Mixing. *Jurnal Nanosains Nanoteknologi* 1:14-21
- Khalaf MM, Abdallah NY, Abd El-Lateef HM (2018) Fine-template synthetic process of mesoporous TiO₂ using ionic/nonionic surfactants as potential remediation of Pb(II) from contaminated soil. *International Journal of Environmental Science and Technology* 16:1933-1944

- Lu T, Wang Y, Wang Y, et al (2017) Synthesis of Mesoporous Anatase TiO₂ Sphere with High Surface Area and Enhanced Photocatalytic Activity. *Journal of Materials Science & Technology* 33:300–304.
- Muniz EC, Góes MS, Silva JJ, et al (2011) Synthesis and characterization of mesoporous TiO₂ nanostructured films prepared by a modified sol-gel method for application in dye solar cells. *Ceramics International* 37:1017–1024.
- Schaefer H-E (2010) *Nanoscience: The Science of the Small in Physics, Engineering, Chemistry, Biology and Medicine*. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg
- Setiyono DR, Widjanarko D (2018) Use of TiO₂ Powder and Activated Carbon as Catalytic Ceramic Filling Material to Reduce Hazardous Pollutants on Gasoline Engine. *Jurnal Rekayasa Kimia dan Lingkungan* 13:165–173.
- Thahir R, Bangngalino H, Wahab AW, et al (2019) Direct synthesis of mesoporous TiO₂ using PVA as surfactant template and assessment of their photocatalytic activities. *IOP Conferences Series Materials Science and Engineering* 509:012124.
- Thahir R, Rosalin R, Khaerunnisa K, et al (2018) Preparasi dan Karakterisasi Titanium Dioksida (TiO₂) Mesopori sebagai Adsorben Logam Cu(II) dan Methylene Blue. In: Seminar Nasional Hasil Penelitian (SNP2M PNUP). Makassar, 53–57
- Vittayakorn N, Ruangphanit A, Pecharapa W (2013) Titanium Dioxide Nanostructures Synthesized by Sonochemical – hydrothermal Process. *Journal of Metals, Materials and Minerals* 23:19–24
- Yin Q, Xiang J, Wang X, et al (2016) Preparation of highly crystalline mesoporous TiO₂ by sol-gel method combined with two-step calcining process. *Journal of Experimental Nanoscience* 11:1127–1137.
- Zheng J, Xiong F-Q, Zou M, et al (2016) Enhanced photocatalytic degradation of rhodamine B under visible light irradiation on mesoporous anatase TiO₂ microspheres by codoping with W and N. *Solid State Sciences* 54:49–53.