

ANALISIS KRISTALINITAS TiO₂@PDA HASIL LEACHING ILMENITE TULUNGAGUNG

¹⁾Angela Arin Pratama, ²⁾Lydia Rohmawati

^{1,2)}Program Studi Fisika, Jurusan Fisika, FMIPA, Universitas Negeri Surabaya
Email: ¹⁾angela.17030224011@mhs.unesa.ac.id, ²⁾lydiarohmawati@unesa.ac.id

Abstrak

Modifikasi polydopamine (PDA) pada TiO₂ anatase dapat diaplikasikan dalam bidang biomedis karena memiliki sifat fotokatalis yang baik. Oleh karena itu penelitian ini bertujuan untuk mengetahui struktur kristalinitas dari TiO₂@PDA. TiO₂ diekstraksi dari pasir Ilmenite Tulungagung menggunakan metode leaching asam sulfat dengan suhu kalsinasi 500°C. Kemudian dilakukan penambahan Dopamine Hydrochloride (DA) dalam larutan alkali. Setelah itu dilakukan proses ultrasonikasi selama 3 menit, dan diinkubasi 3 jam pada suhu 90°C. Selanjutnya sampel disentrifugasi pada 4000 rpm selama 5 menit untuk memisahkan supernatant dan presipitat. Presipitat hasil sentrifugasi dikeringkan 30 menit pada suhu 80°C dan didinginkan pada suhu ruang. Kemudian dikarakterisasi XRD untuk mengidentifikasi fasa menggunakan analisis kualitatif dengan software match! dan mengetahui ukuran kristalit menggunakan analisis kuantitatif dengan software rietica. Hasil penelitian menunjukkan bahwa TiO₂ dan TiO₂@PDA masing-masing memiliki fasa anatase dengan ukuran nanokristalin 10,80 ± 1,53 nm dan 12,68 ± 2,27 nm.

Kata Kunci: TiO₂, TiO₂@PDA, Anatase, Ilmenite Tulungagung

Abstract

Polydopamine (PDA) modification on anatase TiO₂ can be applied in the biomedical field because it has good photocatalytic properties. For this reason, this study aims to find out the crystallinity structure of TiO₂@PDA. TiO₂ was extracted from Ilmenite Tulungagung sand using sulfuric acid leaching method with calcination temperature of 500°C. Then added Dopamine Hydrochloride (DA) in alkaline solution. After that, the ultrasonication process was carried out for 3 minutes and incubated for 3 hours at 90°C. And the, sample was centrifuged at 4000 rpm for 5 minutes to separated supernatant and precipitate. The residues resulting from centrifugation were dried at 80°C for 30 minutes and cooled at room temperature. Then XRD were characterized to identify phase with qualitative analysis using match! software and to know crystallite size with analysis quantitative using rietica software. The results showed that TiO₂ and TiO₂@PDA had an anatase phase with nanocrystalline sizes of 10.80 ± 1.53 nm and 12.68 ± 2.27 nm.

Keywords: TiO₂, TiO₂@PDA, Anatase, Ilmenite Tulungagung

PENDAHULUAN

Modifikasi permukaan pada material bahan alam atau sintesis, logam, keramik, polimer, maupun komposit telah banyak dikembangkan karena memiliki fungsi baru yang penting dalam bidang biomaterial, rekayasa jaringan, dan medis (Petkoska & Nasov, 2014; Ding *et al.*, 2016). Hal ini dikarenakan beberapa jenis material tersebut terkadang tidak memiliki sifat fisika, kimia, dan mekanik yang dibutuhkan, sehingga modifikasi permukaan pada material tersebut diperlukan untuk mencapai karakteristik yang dibutuhkan (Petkoska & Nasov, 2014). Modifikasi permukaan dapat mengubah sifat fisika dan kimia serta mengoptimalkan aktivitas material *core-shell* (Sun *et al.*, 2019). Struktur *core-shell* dapat menunjukkan aktivitas katalitik yang berhubungan dengan struktur *core* (Zuo *et al.*, 2020). Nano material tipe *core-shell* menjadi multifungsi karena menggabungkan kedua sifat dari *core* dan *shell* dalam material tersebut (Runowski & Lis, 2016).

Ryu *et al.*, (2018) melaporkan metode untuk memodifikasi permukaan yaitu dengan melakukan *coating* polydopamine (PDA). PDA termasuk polimer

biodegradabel yang mudah dipreparasi (Zmerli *et al.*, 2020). Preparasi PDA dengan metode polimerisasi oksidatif dapat dilakukan dengan melarutkan Dopamine (DA) ke dalam larutan alkali (Chen *et al.*, 2019; Salomäki *et al.*, 2019). PDA diteliti dalam beberapa dekade terakhir karena memiliki potensi pada aplikasi biomedik (Hauser *et al.*, 2020), serta memiliki sifat absorpsi cahaya yang dapat digunakan pada berbagai penerapan (Zou *et al.*, 2020).

PDA dianggap sebagai material yang baik untuk fotokatalis semikonduktor (Wang *et al.*, 2018), begitupula TiO₂ anatase yang juga merupakan material fotokatalis semikonduktor (Kreetachat *et al.*, 2013). Hal ini dikarenakan TiO₂ anatase memiliki stabilitas termal dan kimia yang baik, tidak bersifat toksik, harganya murah, namun hanya dapat diaktivasi di bawah cahaya UV (Kreetachat *et al.*, 2013). Pada penelitian sebelumnya menunjukkan bahwa *coating* PDA dapat digunakan untuk meningkatkan aktivitas katalitik pada senyawa TiO₂ anatase di bawah cahaya tampak (Sun *et al.*, 2019). Dengan demikian, perlu dilakukan penelitian lebih lanjut untuk mengetahui karakteristik TiO₂ termodifikasi PDA

(TiO_2 @PDA).

TiO_2 anatase yang digunakan dapat berasal dari bahan komersial maupun sintesis (Istiqomah *et al.*, 2019). Sintesis TiO_2 anatase dapat ditemukan dengan cara ekstraksi dari senyawa *ilmenite* (FeTiO_3) (Nguyen & Lee, 2018). *Ilmenite* merupakan salah satu mineral yang melimpah namun belum dimanfaatkan secara maksimal (Wahyuningsih *et al.*, 2018; Subagja, 2016). Kandungan senyawa *ilmenite* banyak ditemukan di dalam pasir mineral daerah pantai Pulau Jawa (Rohmawati *et al.*, 2020). Pada penelitian sebelumnya, TiO_2 anatase diekstraksi dari *Ilmenite* Tulungagung yang memiliki kandungan unsur sebesar 12,2 % Ti; 83,35 % Fe_2O_3 ; 0,66 % V_2O_5 ; 0,46 % P_2O_5 ; 0,37 % MnO; dan 0,34 % CaO (Istiqomah *et al.*, 2019). Ekstraksi tersebut dilakukan menggunakan metode *leaching* karena prosesnya cepat dan TiO_2 anatase yang diperoleh lebih banyak daripada menggunakan metode hidrometalurgi yang membutuhkan waktu lama, suhu kalsinasi tinggi, serta hasil TiO_2 anatase yang diperoleh lebih sedikit. Berdasarkan hal tersebut, pada penelitian ini ekstraksi TiO_2 anatase menggunakan metode *leaching* untuk dimodifikasi PDA.

METODE

Persiapan bahan

Bahan yang digunakan untuk mensintesis TiO_2 anatase adalah *Ilmenite* (FeTiO_3) Tulungagung, H_2SO_4 (Sigma Aldrich 99%), dan akuades. Sedangkan bahan untuk membuat TiO_2 @PDA adalah Dopamine Hydrochloride atau DA (Sigma Aldrich 99%), Hexamethylenetetramine atau HMTA (HiMedia 99%), dan ethanol.

Sintesis TiO_2 anatase

Ilmenite dari Tulungagung dicuci, dikeringkan, diseparasi magnetik, dan dihaluskan dengan mortar alu. Lalu disaring dengan ayakan 200 mesh. Serbuk 20 g dilarutkan dalam 75 ml H_2SO_4 8 M dan dipanaskan 30 menit pada suhu 120°C dengan kecepatan 700 rpm hingga terbentuk *slurry*. Setelah itu filtrat *divacuum pump* dan dipanaskan dengan akuades pada suhu 120°C hingga terbentuk endapan (pH 7). Selanjutnya endapan tersebut dikalsinasi pada suhu 500°C selama 2 jam (Istiqomah *et al.*, 2019).

Sintesis TiO_2 @PDA

TiO_2 sebanyak 0,08 g dan Dopamine Hydrochloride (DA) sebanyak 0,04 g dilarutkan dalam 50 ml akuades hingga menjadi suspensi. Selanjutnya ditambahkan 0,1 g Hexamethylenetetramine (HMTA) dan diultrasonikasi selama 3 menit. Lalu diinkubasi di dalam *dry oven* pada suhu 90°C selama 3 jam dan disentrifugasi selama 5 menit dengan kecepatan 4000 rpm. Untuk memisahkan supernatan dan presipitat, sampel dicuci menggunakan akuades dan ethanol

masing-masing sebanyak dua kali. Hasil presipitat yang basah merupakan TiO_2 @PDA. Untuk didapatkan hasil presipitat yang kering, sampel diletakkan dalam *dry oven* pada 80°C selama 30 menit. Setelah itu sampel didinginkan dalam suhu ruang (Zhang *et al.*, 2018).

Karakterisasi

Karakterisasi XRD (*X-Ray Diffraction*) dilakukan pada sampel TiO_2 sintesis, TiO_2 sintesis@PDA, dan PDA. Pola difraksi XRD dari ketiga sampel tersebut diperoleh dari alat XRD merek PANalytical type X'Pert PRO dengan radiasi Cu-K α pada sudut $2\theta = 10-90^\circ$ dan data step $0,02^\circ/\text{menit}$. Data hasil uji XRD yang diperoleh dianalisis secara kualitatif dan kuantitatif. Analisis kualitatif dilakukan menggunakan perangkat lunak *Match!* yang bertujuan untuk mengidentifikasi fasa kristalin yang ada pada sampel uji. Untuk identifikasi fasa kristalin, dilakukan pencocokan data posisi puncak eksperimen (terukur) dengan database PDF (*Powder Diffraction File*) (Silvia & Zainuri, 2020).

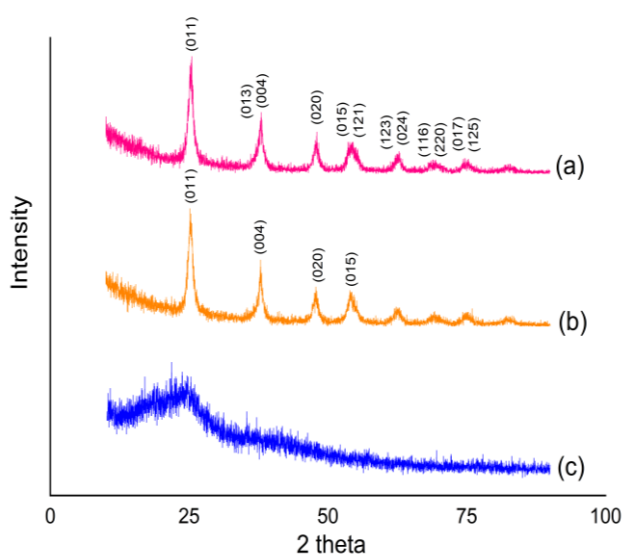
Analisis kuantitatif dilakukan menggunakan perangkat lunak *Rietica* dengan metode *refinement Rietveld* yang bertujuan untuk mengetahui kuantifikasi fasa dan ukuran kristalit pada sampel uji (Hidayat *et al.*, 2020; Akbari, Tavandashti & Zandrahimi, 2011; Fan *et al.*, 2018). *Refinement Rietveld* ini dilakukan dengan pencocokan tak linier kurva pola difraksi model (terhitung) dengan pola difraksi eksperimen (terukur) menggunakan pendekatan *least square*.

Sebelum dilakukan *refinement*, langkah awal adalah dengan membuat model data terhitung yang dipilih dari data kristal COD (*Crystallography Open Database*) yang sesuai dengan fasa sampel TiO_2 anatase. *Refinement* dilakukan dengan memilih bentuk puncak *Voight* (Hidayat *et al.*, 2020). Selain itu juga terdapat beberapa parameter yang *direfine* yang meliputi *background*, *sample displacement*, parameter kisi, *phase scale*, *gamma*, bentuk puncak, asimetri puncak, parameter vibrasi atom B, dan parameter *n*. Pencocokan dengan metode *Rietveld* dinyatakan berhasil ketika memenuhi dua kriteria utama yaitu pola model dan eksperimen memiliki selisih yang relatif kecil dan nilai GoF yang diperoleh adalah kurang dari 4,00 % dan R_p , R_{wp} , maupun R_{exp} juga kurang dari 20 %. Indeks GoF atau biasa dinyatakan parameter χ^2 (*chi-square goodness fit*) merupakan gambaran seberapa baik hasil *fitting* terhadap hasil difraksi sinar X. Sedangkan indeks R merupakan pernyataan error yang harus diminimalkan nilainya. Namun, selain hal tersebut, tingkat kecocokan antara pola difraksi model dan eksperimen dapat dikatakan cukup baik apabila plot selisih keduanya tidak terjadi fluktuasi yang signifikan (Kiswanti and Pratapa, 2013).

HASIL DAN PEMBAHASAN

Data struktur kristal dari TiO₂ sintesis, TiO₂ sintesis@PDA, dan PDA berdasarkan hasil karakterisasi XRD ditunjukkan pada Gambar 1.

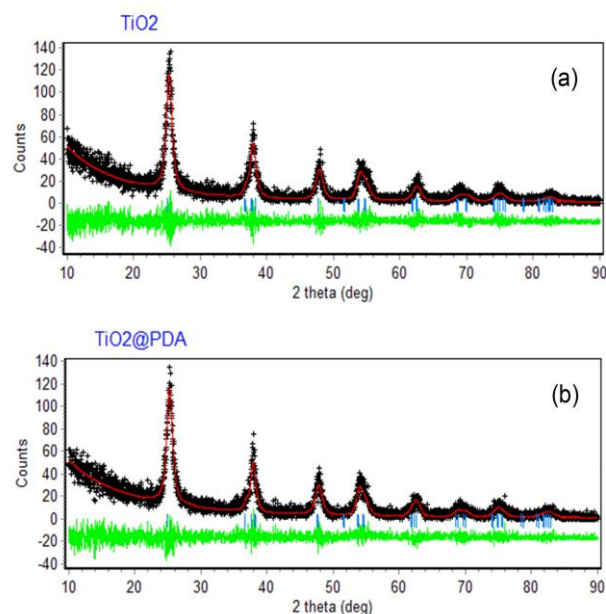
Hasil XRD yang sudah dianalisis secara kualitatif dengan *software match!* dan diplot pada *software origin* menunjukkan bahwa pada sampel TiO₂ sintesis (hasil leaching Ilmenite Tulungagung) terbentuk fasa anatase. Pola difraksi TiO₂ sintesis dan TiO₂ sintesis@PDA memiliki fasa anatase sesuai nomor PDF 96-900-9087. Intensitas tertinggi masing-masing sampel TiO₂ sintesis dan TiO₂ sintesis@PDA memiliki indeks miller (011) pada sudut 25,36° dan 25,41°. Berdasarkan hasil analisis menggunakan *software match!*, dapat diketahui bahwa tidak terjadi perubahan fasa pada sampel TiO₂ sebelum maupun setelah didoping PDA.



Gambar 1. Pola XRD nanopartikel (a) TiO₂ sintesis dan (b) TiO₂ sintesis@PDA

Pola difraksi PDA memiliki FWHM paling lebar dibandingkan dengan sampel TiO₂ dan TiO₂@PDA. Hal tersebut menunjukkan bahwa PDA merupakan polimer amorf, sehingga membuktikan teori yang ada bahwa PDA termasuk polimer (Pulungan *et al.*, 2020 ; Luo *et al.*, 2015 ; Zmerli *et al.*, 2020).

Pola TiO₂ sintesis dan TiO₂ sintesis@PDA hasil dari penghalusan (*refinement*) *Rietveld* oleh *software Rietica* (COD nomor 2310710) ditunjukkan pada Gambar 2.



Gambar 2. Hasil analisis kuantitatif dengan metode *refinement Rietveld* menggunakan *software Rietica* (a) TiO₂ sintesis dan (b) TiO₂ sintesis@PDA

Dari *refinement Rietveld* diperoleh data volume sel satuan pada TiO₂ sintesis sebesar $176,59 \pm 0,00 \text{ \AA}^3$ dan pada TiO₂ sintesis@PDA sebesar $136,19 \pm 0,21 \text{ \AA}^3$. Hasil *refinement Rietveld* menunjukkan bahwa kedua sampel membentuk sel satuan *tetragonal* ($a=b \neq c$, $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$) (Werapun & Pechwang, 2019). Parameter kisi yang dimiliki TiO₂ sintesis adalah $a=4,133217 \text{ \AA}$, $b=4,133217 \text{ \AA}$, $c=10,336973 \text{ \AA}$, dan $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$, dan parameter kisi yang dimiliki TiO₂ sintesis@PDA adalah $a=3,792116 \text{ \AA}$, $b=3,792116 \text{ \AA}$, $c=9,470845 \text{ \AA}$, dan $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$. FoM dari kedua sampel ditunjukkan pada Tabel 1.

Tabel 1. Hasil *Refinement Rietveld* menggunakan *software Rietica*

Sampel	GoF	Faktor Bragg	Rp (%)	Rwp (%)	Rexp (%)	Uk Kristalit (nm)
TiO ₂ sintesis	1,135	7,59	20,64	28,55	26,80	$10,80 \pm 1,53$
TiO ₂ sintesis@PDA	1,091	7,81	19,28	27,30	26,14	$12,68 \pm 2,27$

Hasil dari *refinement Rietveld* diketahui ukuran kristalit pada TiO₂ sintesis dan TiO₂ sintesis@PDA masing-masing sebesar $10,80 \pm 1,53 \text{ nm}$ dan $12,68 \pm 2,27 \text{ nm}$. Hasil dari ukuran kristalit tersebut menunjukkan bahwa keduanya memiliki ukuran kristalit rata-rata <100 nm, sehingga kedua sampel tersebut dapat dikatakan nanokristalin (Nasrollahzadeh *et al.*, 2019).

PENUTUP

Simpulan

Hasil penelitian yang dilakukan memberikan informasi bahwa preparasi TiO₂@PDA telah berhasil dilakukan. Fasa anatase telah terbentuk pada TiO₂ sintesis dan TiO₂ sintesis@PDA yang sesuai dengan nomor PDF 96-900-9087. Hasil analisis menunjukkan bahwa TiO₂ sintesis dan TiO₂ sintesis@PDA merupakan nanokristalin dengan ukuran kristalit masing-masing sebesar $10,80 \pm 1,53$ nm dan $12,68 \pm 2,27$ nm.

Saran

Berdasarkan penelitian yang telah diperoleh, peneliti berharap TiO₂ sintesis@PDA hasil leaching asam sulfat Ilmenite Tulungagung ini dapat dikembangkan dalam penerapan di bidang biomedis, sekaligus dapat digunakan untuk memanfaatkan Sumber Daya Alam di Indonesia khususnya di Jawa Timur, serta dapat mengurangi penggunaan bahan kimia.

DAFTAR PUSTAKA

- Akbari, B., Tavandashti, M. P. and Zandrahimi, M. (2011) 'Particle Size Characterization of Nanoparticles - A Practical Approach', *Iranian Journal of Material Science & Engineering*, 8(2), pp. 48–56.
- Chen, F. *et al.* (2019) 'Enhanced Photocatalytic Removal of Hexavalent Chromium Through Localized Electrons in Polydopamine-Modified TiO₂ Under Visible Irradiation', *Chemical Engineering Journal*, 373, pp. 58–67.
- Ding, Y. H., Floren, M. and Tan, W. (2016) 'Mussel-Inspired Polydopamine for Bio-Surface Functionalization', *Biosurface and Biotribology*, 2, pp. 121–136.
- Fan, G. *et al.* (2018) 'An Insight into the Influence of Crystallite Size on the Performances of Microsized Spherical of Aggregated Nanosized Particles', *Journal of Nanoparticle Research*, pp. 1–12.
- Hauser, D. *et al.* (2020) 'From Bioinspired Glue to Medicine: Polydopamine as a Biomedical Material', *MDPI Materials*, 13(1730), pp. 1–22.
- Hidayat, N. *et al.* (2020) 'Assessing Rietveld Refinement Results on Silicon Carbide Nanoparticles Produced by Magnesiothermal Treatment', *Journal of Physics: Conference Series*.
- Istiqomah, Putri, A., *et al.* (2019) 'Ekstraksi Titanium Dioksida (TiO₂) Anatase Menggunakan Metode Leaching dari Pasir Mineral Tulungagung', *Akta Kimia Indonesia*, 4(2), pp. 145–151.
- Istiqomah, Rohmawati, L., *et al.* (2019) 'Prosiding Analisa Gugus Fungsi Titanium Dioksida Nanotube dari Hasil Ekstraksi Pasir Mineral Tulungagung Prosiding', *Prosiding Seminar Nasional Kimia dan Pembelajarannya*, pp. 202–207.
- Kiswanti, E. A. D. and Pratapa, S. (2013) 'Sintesis Titanium Dioksida (TiO₂) Menggunakan Metode Logam-Terlarut Asam', *Jurnal Sains dan Seni POMITS*, 3(2), pp. 18–21.
- Kreetachat, T., Kruenate, J. and Suwannahong, K. (2013) 'Preparation of TiO₂ / Bio-Composite Film by Sol-Gel Method in VOCs Photocatalytic Degradation Process Preparation of TiO₂ / Bio-composite Film by Sol-Gel Method in VOCs Photocatalytic Degradation Process', *Applied Mechanics and Materials*, 390, pp. 552–556.
- Luo, H. *et al.* (2015) 'Facile Synthesis of Novel Size-Controlled Antibacterial Hybrid Spheres Using Silver Nanoparticles Loaded with Poly-Dopamine Spheres', *RSC Advances*, 5(18), pp. 13470–13477.
- Nasrollahzadeh, M. *et al.* (2019) *Types of Nanostructures*. 1st edn, *Interface Science and Technology*. 1st edn. Elsevier Ltd.
- Nguyen, T. H. and Lee, M. S. (2018) 'A Review on the Recovery of Titanium Dioxide from Ilmenite Ores by Direct Leaching Technologies', *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*.
- Petkoska, A. T. and Nasov, I. (2014) 'Surface Engineering of polymers - Case study: PVD Coatings on Polymers', *Surface Engineering of Polymers*, 55, pp. 3–11.
- Pulungan, A. N. *et al.* (2020) 'X-Ray Diffraction and Morphology Studies of Sulfonated Polystyrene and Maleated Natural Rubber Blend with PE-g-MA as Compatibilized', *Science and Technology Publications*, pp. 324–328.
- Rohmawati, L. *et al.* (2020) 'Nanocrystalline Titanium Dioxide Nanotube (TDN) by Hydrothermal Method From Tulungagung Mineral Sand', *Advances in Social Science, Education and Humanities Research*, 390, pp. 107–109.
- Runowski, M. and Lis, S. (2016) 'Synthesis, Surface Modification/Decoration of Luminescent-Magnetic Core/Shell Nanomaterials, Based on the Lanthanide Doped Fluorides (Fe₃O₄/SiO₂/NH₂/PAA/LnF₃)', *Journal of Luminescence*, 170, pp. 484–490.
- Ryu, J. H., Messersmith, P. B. and Lee, H. (2018) 'Polydopamine Surface Chemistry: A Decade of Discovery', *Applied Materials & Interfaces*, 10, pp. 7523–7540.
- Salomäki, M. *et al.* (2019) 'Polydopamine Nanoparticles Prepared Using Redox-Active Transition Metals', *Journal of Physical Chemistry B*, 123(11), pp. 2513–2524.
- Silvia, L. and Zainuri, M. (2020) 'Analisis Silika (SiO₂) Hasil Kopresipitasi Berbasis Bahan Alam menggunakan Uji XRF dan XRD', *Jurnal Fisika dan Aplikasinya*, 16(1), p. 12.
- Subagja, R. (2016) 'Ekstraksi Titanium dari Ilmenit Bangka Melalui Tahap Dekomposisi dengan KOH

- dan Pelarutan dengan Asam Sulfat', *Seminar Nasional Sains dan Teknologi*, pp. 1–8.
- Sun, X. *et al.* (2019) 'Surface Modification of TiO₂ with Polydopamine and its Effect on Photocatalytic Degradation Mechanism', *Colloids and Surfaces A*, 570, pp. 199–209.
- Wahyuningsih, S. *et al.* (2018) 'The Effects of Leaching Process to the TiO₂ Synthesis from Bangka Ilmenite', *International Conference on Advanced Materials for Better Future*, 333, pp. 1–6.
- Wang, T., Xia, M. and Kong, X. (2018) 'The Pros and Cons of Polydopamine-Sensitized Titanium Oxide for the Photoreduction of CO₂', *MDPI Catalysts*, 8(215), pp. 1–10.
- Werapun, U. and Pechwang, J. (2019) 'Synthesis and Antimicrobial Activity of Fe: TiO₂ Particles', 56, pp. 28–38. doi: 10.4028/www.scientific.net/JNanoR.56.28.
- Zhang, F. *et al.* (2018) 'Blue-Light-Activated Nano-TiO₂@PDA for Highly Effective and Nondestructive Tooth Whitening', *ACS Biomaterials Science & Engineering*, p. A-F.
- Zmerli, I., Michel, J.-P. and Makky, A. (2020) 'Bioinspired Polydopamine Nanoparticles: Synthesis, Nanomechanical Properties, and Efficient PEGylation Strategy', *Journal of Materials Chemistry B*, pp. 1–40.
- Zou, Y. *et al.* (2020) 'Regulating the Absorption Spectrum of Polydopamine', *Science Advances*, 6(36), pp. 1–10.
- Zuo, B. *et al.* (2020) 'Recent Advances in the Synthesis, Surface Modifications and Applications of Core-Shell Magnetic Mesoporous Silica Nanospheres', *Chemistry - An Asian Journal*, 15(8), pp. 1248–1265.

