

## **Kajian Teoritis Interaksi $TiO_2$ -Zeolit Menggunakan Metode Semiempiris MNDO, AM1, dan PM3**

**Randhy Dwi Rendrahadi, Rachmat Triandi Tjahjanto\*, Edi Priyo Utomo**

*Jurus Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Brawijaya*

*Jl. Veteran Malang 65145*

\*Alamat korespondensi, Tel : +62-341-575838, Fax : +62-341-575835

Email: rachmat\_t@ub.ac.id

### **ABSTRAK**

$TiO_2$ -zeolit telah berkembang menjadi fotokatalis yang efisien dalam proses fotodegradasi. Penelitian ini bertujuan untuk mengetahui interaksi yang terjadi saat  $TiO_2$  diimpregnasi ke dalam zeolit melalui perhitungan energi tunggal secara komputasi. Metode semiempiris yang digunakan dalam penelitian ini adalah MNDO, AM1, dan PM3. Perhitungan energi tunggal struktur zeolit dilakukan dengan perangkat lunak Orca. Struktur  $TiO_2$  (rutile) disisipkan di atas permukaan struktur zeolit dengan dua orientasi. Kajian teoritis interaksi  $TiO_2$ -zeolit menunjukkan orientasi xz  $TiO_2$  menghasilkan energi yang lebih rendah.

**Kata Kunci:** AM1, MNDO, PM3, semiempiris,  $TiO_2$ -zeolit

### **ABSTRACT**

$TiO_2$ -zeolite has become an efficient photocatalyst in photodegradation process. This research aims to study the interaction between  $TiO_2$  and zeolite in an impregnation process with computational calculations. Semiempirical methods used in this research are MNDO, AM1, and PM3. Single point energy calculations were performed by using Orca software.  $TiO_2$  (rutile) structure was placed onto zeolite structure surface with two orientation positions. Theoretical study about  $TiO_2$ -zeolite interactions shows that the orientation with  $TiO_2$ 's xz-plane parallel to zeolite surface gives lower energy.

**Keywords:** AM1, MNDO, PM3, semiempirical,  $TiO_2$ -zeolite

### **PENDAHULUAN**

Penggunaan titanium dioksida ( $TiO_2$ ) sebagai fotokatalis untuk degradasi warna dan zat-zat organik berkembang dengan pesat.  $TiO_2$  dianggap sebagai fotokatalis yang efisien karena harganya murah, tidak beracun, memiliki kestabilan tinggi, bersifat hidrofilik super [1]. Selain itu  $TiO_2$  juga memiliki kemampuan oksidasi yang kuat, aktivitas fotokatalitik tinggi, kemampuan pembersihan diri, dan aktivitas bakterisida dan detoksifikasi [2]. Namun, masalah yang dihadapi selanjutnya adalah cara untuk mendapatkan kembali  $TiO_2$  yang

digunakan dengan cepat dan mudah. Banyak peneliti telah melakukan inovasi dengan mengembangkan  $\text{TiO}_2$  pada materi berpori, salah satunya adalah zeolit [3].

Bidang kimia komputasi memainkan peranan penting dalam perkembangan ilmu kimia. Kimia komputasi membahas masalah yang sedikit berbeda dari kimia teori, yaitu penuangan teori-teori kimia ke dalam perangkat lunak komputer untuk memecahkan masalah-masalah kimia [4]. Perkembangan dalam prediksi akurat kimia kuantum modern mencakup struktur dan sifat elektron dari sistem molekul poliatomik [5].

Obyek yang diamati dalam penelitian ini adalah zeolit dan  $\text{TiO}_2$ . Lebih dalam lagi hal yang diamati dari penelitian ini adalah interaksi yang terjadi saat impregnasi  $\text{TiO}_2$  pada sisi aktif permukaan zeolit. Kimia komputasi pada penelitian ini akan digunakan untuk mengkaji struktur  $\text{TiO}_2$ -zeolit yang memiliki kestabilan paling tinggi untuk berinteraksi dengan  $\text{TiO}_2$  melalui perhitungan energi tunggal. Selama ini  $\text{TiO}_2$ -zeolit memiliki fungsi sebagai fotokatalis yang efisien karena mampu mendegradasi senyawa kompleks dan tetap mudah didapatkan kembali setelah penggunaannya. Namun di antara banyaknya struktur zeolit alam yang tersedia, penting untuk diketahui struktur zeolit yang paling tinggi kestabilannya. Kimia komputasi mampu menentukan konformasi paling stabil dari suatu struktur serta menghitung energi terendahnya. Namun dalam penelitian ini kajian teoritis interaksi  $\text{TiO}_2$ -zeolit hanya ditentukan melalui perhitungan energi tunggal struktur dengan metode semiempiris tanpa melakukan optimasi struktur. Struktur zeolit alam dimodelkan berdasarkan literatur dan diuji dengan berbagai metode semiempiris. Cara yang sama dilakukan setelah disisipkan struktur tunggal  $\text{TiO}_2$  pada permukaan struktur tunggal zeolit dengan beberapa orientasi  $\text{TiO}_2$  terhadap zeolit.

Pada akhir penelitian dapat diketahui bagaimana kajian teoritis interaksi  $\text{TiO}_2$  dengan permukaan zeolit, didasarkan pada perhitungan energi tunggal struktur dengan menggunakan metode semiempiris secara komputasi.

## **METODOLOGI**

### **Prosedur**

#### **Pembuatan supersel struktur zeolit**

Pembuatan supersel struktur zeolit dilakukan dengan mengunduh berkas abw.cif dari situs database zeolit [6]. Berkas yang diunduh dibuat superselnya dengan menggunakan perangkat lunak Avogadro [7]. Supersel dibuat dengan melakukan pengulangan sumbu xyz

$2 \times 1 \times 2$  dan ditambahkan sejumlah atom H sesuai dengan kondisi pH 3. Struktur baru yang diperoleh disimpan dalam bentuk berkas xyz.

### **Perhitungan energi tunggal awal struktur zeolit**

Perhitungan energi tunggal awal struktur zeolit dilakukan dengan membuat berkas masukan untuk metode semiempiris. Berkas masukan dibuat dengan membuka berkas xyz supersel struktur zeolit dengan perangkat lunak Text Editor kemudian ditambahkan kode sumber untuk masing-masing metode. Metode semiempiris menggunakan fungsi gelombang RHF. Masing-masing berkas masukan dilakukan perhitungan dengan menggunakan perangkat lunak ORCA [8].

### **Impregnasi struktur tunggal $\text{TiO}_2$ pada permukaan zeolit**

Impregnasi struktur tunggal  $\text{TiO}_2$  pada permukaan zeolit dilakukan dengan mengunduh berkas xyz hasil dari tahap awal. Berkas xyz tersebut kemudian dibuka dengan perangkat lunak Avogadro dan disalinkan struktur  $\text{TiO}_2$  (rutile) yang diunduh dari internet pada permukaan struktur zeolit. Struktur  $\text{TiO}_2$  ditempatkan pada permukaan zeolit dengan tiga orientasi permukaan yang berbeda terhadap permukaan zeolit, yaitu orientasi xy, yz, dan xz. Masing-masing struktur disimpan dalam bentuk berkas xyz dengan nama baru.

### **Perhitungan energi tunggal struktur $\text{TiO}_2$ -zeolit**

Perhitungan energi tunggal struktur  $\text{TiO}_2$ -zeolit dilakukan dengan membuat berkas masukan baru untuk masing-masing orientasi  $\text{TiO}_2$ . Berkas masukan dibuat dengan membuka berkas xyz baru struktur  $\text{TiO}_2$ -zeolit dengan perangkat lunak Text Editor kemudian ditambahkan kode sumber untuk masing-masing metode. Metode semiempiris menggunakan fungsi gelombang RHF dan basis set STO-3G. Masing-masing berkas masukan kemudian dilakukan perhitungan dengan menggunakan perangkat lunak ORCA.

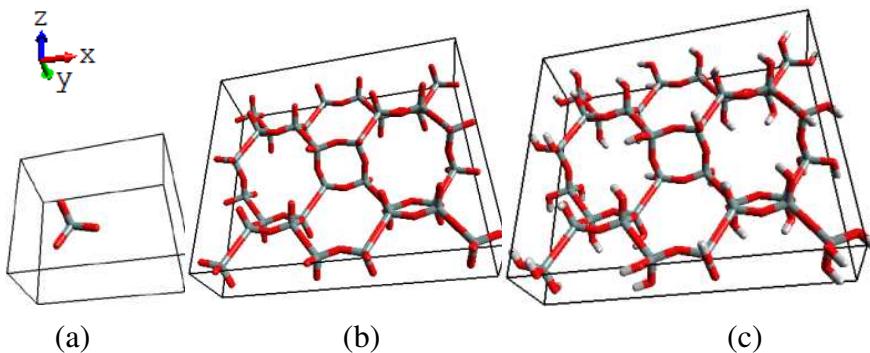
## **HASIL DAN PEMBAHASAN**

### **Pembuatan Supersel Struktur Zeolit**

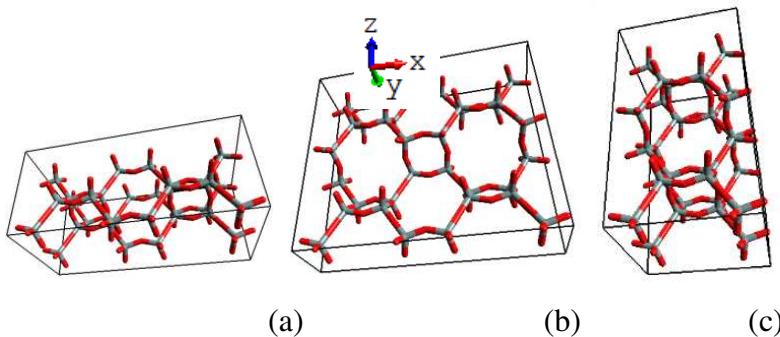
Fungsi penambahan atom-atom hidrogen adalah untuk menetralkan muatan-muatan yang berada pada tepi supersel struktur zeolit. Hidrogen yang ditambahkan secara otomatis sesuai pH 3 sebanyak 48 atom.

Besarnya struktur yang digambarkan akan mempengaruhi proses perhitungan, karena perhitungan energi meninjau interaksi antar atom dalam molekul. Oleh karena itu dalam penelitian ini digunakan pengulangan sumbu xyz  $2 \times 1 \times 2$  seperti bentuk b pada Gambar

2 karena dianggap sudah cukup baik untuk menggambarkan bentuk permukaan zeolit yang nantinya akan berinteraksi dengan  $\text{TiO}_2$ .



**Gambar 1.**Struktur zeolit(a) berkas cif (b) supersel zeolit (c) penambahan hidrogen pH 3



**Gambar 2.**Bentuk supersel struktur zeolit jenis ABW(a)  $2 \times 2 \times 1$  (b)  $2 \times 1 \times 2$  (c)  $1 \times 2 \times 2$

**Tabel 1.**Perhitungan energi struktur supersel zeolit

	Energi pada perulangan sumbu xyz (Eh)		
	$2 \times 2 \times 1$	$2 \times 1 \times 2$	$1 \times 2 \times 2$
MNDO	-1.176,22	-1.176,45	-1.150,59
AM1	-1.138,24	-1.163,86	-1.138,24
PM3	-1.069,23	-1.069,28	-1.045,46

Secara kuantitatif bentuk b juga memberikan hasil perhitungan energi yang paling rendah dibanding bentuk a dan c. Dengan demikian dapat diasumsikan bahwa bentuk b merupakan struktur yang paling stabil diantara ketiganya dan cocok untuk digunakan sebagai bentuk dasar zeolit dalam penelitian ditinjau dari segi kualitatif dan kuantitatif. Hasil perhitungan energi zeolit ditunjukkan pada Tabel 1.

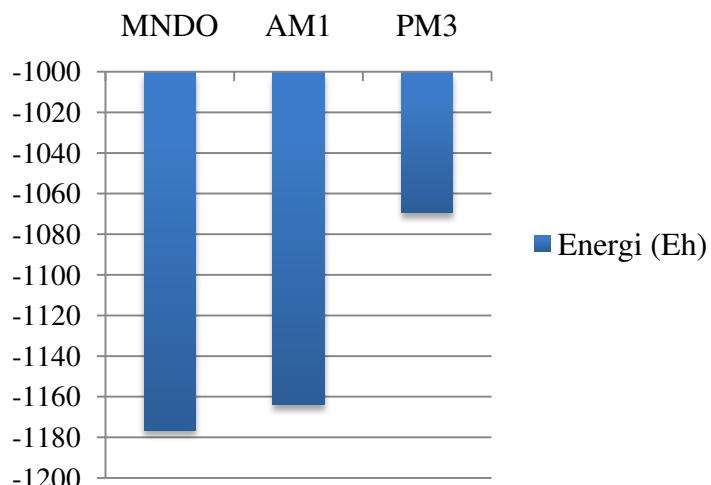
### Perhitungan Energi Tunggal Awal Struktur Zeolit

Metode semiempiris dalam penelitian ini menggunakan dasar perhitungan RHF (*Restricted Hartree-Fock*) yang sesuai untuk struktur molekul dengan multiplisitas 1, dimana struktur zeolit yang dibentuk seluruh atomnya berpasangan sehingga multiplisitasnya 1.

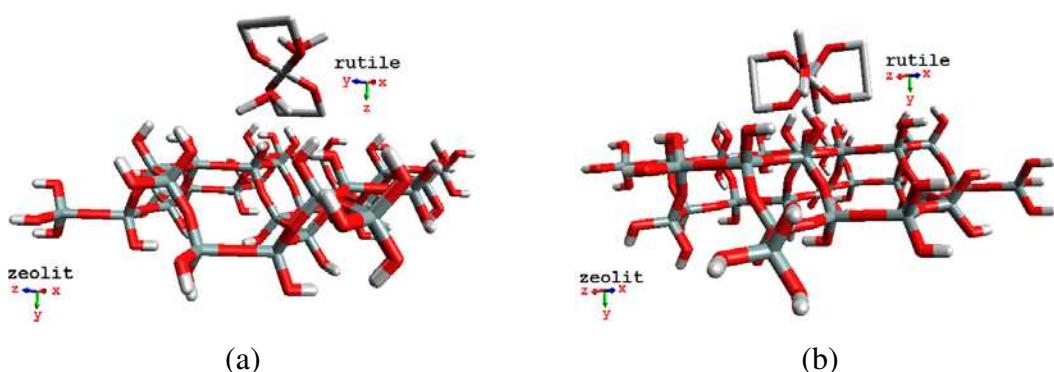
**Tabel 2.**Data perhitungan energi zeolit

Siklus SCF	Total waktu perhitungan (s)	Energi	
		(Eh)	
MNDO	11	162,74	-1.176,45
AM1	10	160,18	-1.163,45
PM3	11	169,96	-1.069,28

Semua metode menghasilkan energi elektron menunjukkan nilai negatif yang lebih besar dibanding tolakan inti yang bernilai positif, sehingga keseluruhan metode menghasilkan energi yang bernilai negatif. Perbedaan dari hasil perhitungan metode semiempiris merupakan akibat dari perbedaan fungsi gelombang yang mendasari masing-masing metode sehingga mempengaruhi perbedaan luaran energi yang dihasilkan.



**Gambar 3.**Diagram perhitungan energi zeolit menggunakan metode semiempiris  
**Impregnasi Struktur Tunggal TiO<sub>2</sub> pada Permukaan Zeolit**



**Gambar 4.**Struktur TiO<sub>2</sub>-zeolit (a) orientasi bidang xy dan (b) orientasi bidang xz

Bentuk  $\text{TiO}_2$  yang diperoleh dari internet disalinkan dan diatur sedemikian rupa sehingga berada di permukaan zeolit dengan orientasi bidang xy dan xz seperti pada Gambar 4. Jarak diatur sedekat mungkin sehingga dapat diasumsikan terjadi interaksi antara zeolit dengan  $\text{TiO}_2$ .

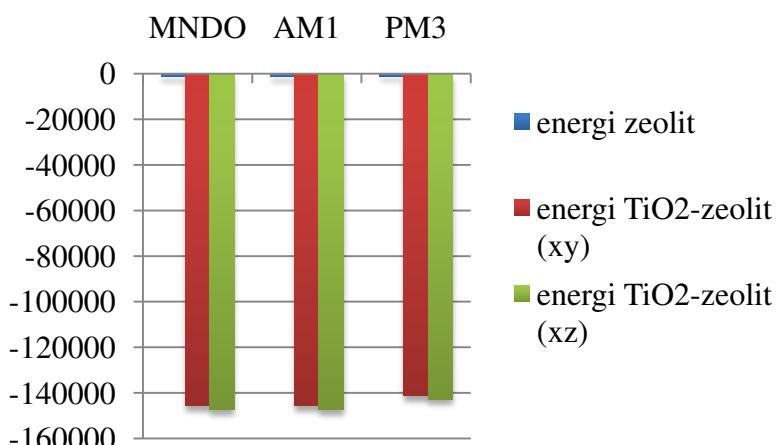
### Perhitungan Energi Tunggal Struktur $\text{TiO}_2$ -Zeolit

Metode semiempiris dalam penelitian menggunakan basis set STO-3G karena sesuai literatur cocok digunakan untuk metode semiempiris dan semua atom mulai dari H hingga Xe, yang artinya dapat digunakan untuk semua metode dalam penelitian ini.

**Tabel 3.**Data perhitungan energi  $\text{TiO}_2$ -zeolit

	Energi (Eh)	
	Orientasi xy	Orientasi xz
MNDO	-145.490,07	-147.201,82
AM1	-145.482,00	-147.193,60
PM3	-141.060,07	-142.747,16

Gambar 5 menunjukkan bahwa orientasi xz memiliki energi yang lebih rendah dibanding orientasi xy. Oleh karena itu dapat dijelaskan bahwa pada interaksi  $\text{TiO}_2$ -zeolit,  $\text{TiO}_2$  sedapat mungkin akan menempatkan diri dengan orientasi bidang xz seperti pada Gambar 4b agar struktur  $\text{TiO}_2$ -zeolit menjadi lebih stabil. Kestabilan ini dipengaruhi oleh energi sistem, dimana energi sistem bergantung dari energi elektron dan tolakan inti. Dalam penelitian ini, orientasi bidang xz memberikan nilai energi sistem yang lebih rendah karena sisi xz yang lebih luas dibanding sisi xy pada  $\text{TiO}_2$  memberikan interaksi yang lebih besar terhadap permukaan zeolit.



**Gambar 5.**Diagram perbandingan energi zeolit dengan  $\text{TiO}_2$ -zeolit

## KESIMPULAN

Interaksi  $\text{TiO}_2$ -zeolit secara komputasi menggambarkan orientasi xz struktur  $\text{TiO}_2$  terhadap permukaan struktur zeolit merupakan orientasi terbaik yang menghasilkan energi terendah dari struktur  $\text{TiO}_2$ -zeolit.

## DAFTAR PUSTAKA

1. Alwash A. H., Ahmad Z. A., and Norli I., 2013,  $\text{TiO}_2$ -Zeolite Y Catalyst Prepared Using Impregnation and Ion-Exchange Method for Sonocatalytic Degradation of Amaranth Dye in Aqueous Solution, *J. World Academy of Science*, 78, pp. 782-790.
2. Kumar, B. V. S., C. P. Sajan, K. M. L. Rai, and K. Byrappa, 2010, Photocatalytic Activity of  $\text{TiO}_2$   $\text{AlPO}_4$ -5 Zeolites for the Degradations of Indigo Carmine Dye, *J. Chemical Technology*, 17, pp. 191-197.
3. Nikazar, M., K. Gholivand, and K. Mahanpoor, 2007, Enhancement of Photocatalytic Efficiency of  $\text{TiO}_2$  by Supporting on Clinoptilolite in the Decolorization of Azo Dye Direct Yellow 12 Aqueous Solutions, *Journal Chinese Chemical Society*, 54, pp. 1261-1268.
4. Indriadi N., 2006, *Kajian Teoritis Reaksi Dekomposisi Senyawa Eritromisin A dan  $^4\text{6,7-Anhidroeritromisin A dengan Metode Semiempiris CNDO}$* , Skripsi, UGM, Yogyakarta.
5. Darkhovskii, M. B., A. M. Tokmachev, and A. L. Tchougréeff, 2006, MNDO Parameterized Hybrid SLG/SCF Method as Used for Molecular Modeling of Zn(II) Complexes, *J. Quantum Chemistry*, 106, pp. 2268-2280.
6. Ch. Baerlocher and L.B. McCusker, Database of Zeolite Structures: <http://www.iza-structure.org/databases/>
7. Hanwell, M. D., D. E. Curtis, D. C. Lonie, T. Vandermeersch, E. Zurek and G. R. Hutchison, 2012, Avogadro: an advanced semantic chemical editor, visualization, and analysis platform, *Journal of Cheminformatics*, 4:17, pp. 1-17.
8. Valeev, E. F., 2014, A library for the evaluation of molecular integrals of many-body operators over Gaussian functions, Version 2.0.5, <http://libint.valeev.net/>.