

Perbandingan Aktivitas Reaksi Fotodegradasi Remazol Red dengan TiO₂ Anatas 50%-Rutil 50% dan TiO₂ Anatas Tersupport AgI

Sri Rejeki Dwi Astuti¹, Anggi Ristiyana Puspita Sari², Karlinda¹

¹Universitas Negeri Yogyakarta, D.I. Yogyakarta, Indonesia

²Universitas Palangkaraya, Kalimantan Tengah, Indonesia

E-mail: srirejeki.dwiastuti@yahoo.com

Received: 16 February 2021; Accepted: 8 June 2021; Published: 9 July 2021

Abstrak

Kandungan ikatan azo dalam zat pewarna tekstil remazol red mengakibatkan zat warna lebih mudah larut dalam air dan memiliki stabilitas yang tinggi. Hal ini menyebabkan limbah tekstil memerlukan penanganan khusus agar aman dan tidak memberikan dampak negatif ketika dilepas ke perairan. Salah satu cara alternatif untuk menangani limbah non-degradable adalah dengan menggunakan metode fotodegradasi dengan bantuan fotokatalis. Penelitian ini bertujuan untuk membandingkan aktivitas reaksi fotodegradasi remazol red dengan fotokatalis TiO₂ anatas 50%-rutil 50% dan TiO₂ anatas tersupport AgI. Proses fotodegradasi Remazol red dilakukan dengan memvariasi fotokatalis yang digunakan yaitu fotokatalisis TiO₂ anatas 50%-rutil 50% dan TiO₂ anatas tersupport AgI dan lama waktu penyinaran yaitu 15 menit, 30 menit, 45 menit, 60 menit, 75 menit, dan 90 menit. Untuk mengetahui pengaruh lama penyinaran terhadap fotodegradasi Remazol red, maka dilakukan pengukuran absorbansi larutan menggunakan spectronic 200 pada panjang gelombang 558nm setiap selang waktu 15 menit. Hasil aktivitas fotokatalisis menunjukkan persentase degradasi remazol red pada sistem TiO₂ anatas tersupport AgI, TiO₂ anatas 50%-rutil 50% dan tanpa katalis berturut-turut sebesar 32%, 16%, dan 7%. Oleh karena itu fotokatalis TiO₂ anatas tersupport AgI memiliki aktivitas fotokatalisis yang lebih baik daripada fotokatalis TiO₂ anatas 50% - rutil 50%

Kata Kunci: fotodegradasi; remazol red; TiO₂ anatas 50% - rutil 50%; TiO₂ anatas tersupport AgI

Abstract

The content of azo bonds in Remazol red textile dye causes the dye to be more soluble in water and has high stability. It causes textile waste to require special handling to be safe and not has a negative effect when released into the waters. One alternative way to deal with non-degradable waste is to use the photodegradation method with the help of a photocatalyst. This study aims to compare the activity of Remazol red photodegradation reaction with photocatalytic TiO₂ anatase 50% -rutile 50% and TiO₂ anatase supported AgI. Remazol red photodegradation process performed by varying the photocatalysts used are photocatalytic TiO₂ anatase 50% -rutile 50% and TiO₂ anatase supported AgI and long irradiation time of 15 minutes, 30 minutes, 45 minutes, 60 minutes, 75 minutes, and 90 minutes. Determining the effect of irradiation time on the photodegradation Remazol red, the absorbance of the solution was measured using spectronic 200

at a wavelength of 558 nm every 15 minutes. The results show the percentage degradation of photocatalytic activity of the Remazol red system TiO₂ anatase supported AgI, TiO₂ anatase 50% - rutile 50% and without a catalyst, respectively for 32%, 16%, and 7%. Therefore, the photocatalyst TiO₂ anatase supported AgI has a photocatalytic activity which is better than the photocatalyst TiO₂ anatase 50% - 50% rutile.

Keywords: photocatalytic; remazol red; TiO₂ anatase 50% - rutile 50%; TiO₂ supported with AgI

Pendahuluan

Limbah industri terutama industri tekstil merupakan salah satu penyebab utama pencemaran air karena mengandung zat-zat yang menjadi polutan air seperti suspensi padat, zat warna, pelumas, minyak, *chemical oxygen demand* (COD), garam dan zat kimia lain yang larut dalam air baik yang tidak dapat terdegradasi maupun yang sukar terdegradasi (Anbalagan, 2012; Ara, *et al.*, 2013; Khalik, *et al.*, 2015). Zat warna merupakan sumber utama kontaminan dalam limbah industri karena warna yang terbentuk dari proses pewarnaan pada industri tekstil akan terakumulasi dalam air selama proses pewarnaan, sehingga dapat memberikan efek negatif bagi lingkungan maupun kesehatan manusia (Saggiaro, *et al.*, 2011).

Zat warna yang sering digunakan dalam bidang industri tekstil adalah zat warna sintetis. Zat warna sintetis lebih disukai karena bersifat stabil (memiliki struktur aromatis), menghasilkan warna yang menarik dan harganya lebih murah (Anbalagan, 2012; Priya, Selvan, & Umayal, 2014). Meskipun demikian, dampak negatif dari pewarna sintetis pun tidak dapat terelakan lagi karena bersifat karsinogenik dan dapat mempengaruhi organisme yang hidup di air (Ara, *et al.*, 2013). Salah satu contoh zat warna yang paling banyak digunakan dalam industri tekstil senyawa azo (senyawa yang mengandung gugus kromofor N=N) (Gustiani, *et al.*, 2014).

Zat warna azo merupakan kelas pewarna yang paling besar (terdiri atas 3000 macam zat warna), memiliki stabilitas warna yang tinggi, memiliki afinitas yang tinggi untuk berikatan dengan serabut selulosa dan memiliki berbagai jenis pilihan warna dibanding zat warna alami (Ara, *et al.*, 2013; Saratale, *et al.*, 2012). Zat warna azo banyak digunakan di industri tekstil, kertas, makanan dan kulit (Saratale, *et al.*, 2012). Oleh karena itu limbah pabrik mengandung sisa zat warna azo dalam jumlah yang relatif banyak.

Kadar zat warna azo yang berlimpah pada limbah pabrik menyebabkan limbah bersifat mutagenik dan karsinogenik. Hal ini dikarenakan adanya gugus aromatik amina dalam zat warna azo yang dapat menyebabkan terjadinya mutasi genetik yang memicu terbentuknya tumor (Anbalagan, 2012). Remazol red merupakan salah satu jenis zat warna azo utama, selain remazol blue dan remazol yellow. Jika zat warna azo utama tersebut dicampurkan satu dengan yang lain akan menghasilkan warna yang berbeda-beda (Anbalagan, 2012). Penggunaan zat warna remazol red banyak digunakan dalam industri baik sebagai untuk mewarnai kain maupun membuat warna baru dengan mencampurkan remazol red dengan remazol lain. Ternyata sebanyak 2%-50% zat warna yang digunakan pada proses pewarnaan bahan tekstil tidak menempel pada serat kain, sehingga zat warna tersebut dapat masuk ke dalam perairan melalui limbah yang dihasilkan (Gustiani, *et al.*,

2014). Adanya ikatan azo (-N=N-) pada zat warna azo menjadikannya lebih mudah larut dalam air dan memiliki stabilitas yang tinggi (de Sousa, *et al.*, 2012). Oleh karena itu, limbah tekstil memerlukan penanganan yang rumit dan membutuhkan beberapa langkah sampai limbah tersebut aman dan tidak memberikan dampak negatif ketika dilepas ke perairan

Untuk mengantisipasi terjadinya dampak negatif dari zat warna azo bagi lingkungan maupun kesehatan manusia, dapat dilakukan dengan cara menghilangkan kandungan zat warna azo dari limbah industri. Berbagai cara dapat dilakukan untuk menghilangkan kandungan zat warna azo, yaitu dengan cara degradasi aerobik menggunakan bakteri aerob atau kombinasi degradasi aerobik dan anaerobik (biodegradasi), perlakuan secara fisika (adsorpsi) dan perlakuan kimia (fotodegradasi) (Anbalagan, 2012; Ara, *et al.*, 2013; Islam, *et al.*, 2013; Priya, Selvan, & Umayal, 2014; Widihati, Diantariani, & Nikmah, 2011).

Metode fotodegradasi lebih efektif dibandingkan dengan metode adsorpsi dan metode lumpur aktif (menggunakan bakteri aerob maupun anaerob). Metode adsorpsi kurang efektif dikarenakan zat warna yang diadsorpsi terakumulasi dalam adsorben sehingga menimbulkan masalah baru (Wijaya, *et al.*, 2006). Begitu juga pendapat dari Widihati, Diantariani, & Nikmah (2011) bahwa metode lumpur aktif juga kurang efektif karena beberapa jenis limbah zat warna memiliki sifat resisten untuk didegradasi secara biologis. Oleh karena itu, metode fotodegradasi dikembangkan sebagai metode alternatif dalam pengolahan limbah zat pewarna organik terutama zat warna azo menggunakan semikonduktor fotokatalis dan sinar UV. Senyawa azo

sebenarnya dapat mengalami fotodegradasi secara alami dengan adanya sinar matahari, namun reaksi ini sangat lambat karena intensitas sinar UV yang masuk ke permukaan bumi relatif rendah. Hal ini menyebabkan akumulasi zat warna dalam perairan lebih cepat dari pada fotodegradasinya (Wijaya, *et al.*, 2006)

Semikonduktor yang sering digunakan dalam metode fotodegradasi adalah TiO_2 , ZnO , CdS dan Fe_2O_3 (Andari & Wardhani, 2014; Islam, *et al.*, 2013; Pawar, Sendogdular, & Gouma, 2018). TiO_2 merupakan semikonduktor yang paling baik untuk fotokatalisis zat warna organik dalam air (Islam, *et al.*, 2013). Hal ini dikarenakan TiO_2 bersifat fotostabil, memiliki aktivitas tinggi, murah, dan tidak bersifat toksik (Bubacz *et al.*, 2010; Carini Jr, *et al.*, 2015; Sangchay, Sikong, & Kooptarnond, 2011; Yang, *et al.*, 2006). Efisiensi dari reaksi fotokatalisis dipengaruhi oleh tingkat laju rekombinasi dari fotoinduksi antara pasangan elektron dan lubang positif yang terbentuk selama proses fotokatalisis dan kapabilitas absorpsi sinar UV yang dimiliki fotokatalis (Sangchay, Sikong, & Kooptarnond, 2011).

TiO_2 memiliki beberapa struktur kristal (polymorph) yaitu anatase (tetragonal), rutil (tetragonal), dan brookite (ortorombik) (Mohamed, *et al.*, 2014). Pada penelitian ini, lebih lanjut akan membahas semikonduktor TiO_2 rutil dan anatase karena memiliki sistem kristal yang sama yaitu tetragonal. Rutil memiliki bentuk yang lebih stabil dari anatase karena memiliki gap energy sebesar 3,02 eV sedangkan gap energy anatase sebesar 3,23 eV, sehingga anatase lebih bersifat reaktif daripada rutil (Holm, *et al.*, 2019). Hal tersebut menyebabkan aktivitas fotokatalisis anatase

lebih baik dari pada aktivitas fotokatalisis rutil.

Aktivitas TiO_2 sebagai fotokatalis dapat ditingkatkan dengan membuat campuran antara anatase dan rutil. Hal ini dikarenakan fase campuran TiO_2 seperti campuran TiO_2 yang mengandung rutil dan anatase mempunyai aktivitas fotokatalisis yang lebih tinggi dari TiO_2 murni (Fischer, et al., 2017; Khatae, Aleboeyeh, & Aleboeyeh, 2009; Su, et al., 2011). Penelitian dari Kim, et al. (2001) dan Yu & Wang (2010) menyatakan campuran dari anatase dan rutil memiliki aktivitas fotokatalisis yang lebih besar karena adanya efek sinergistik (synergistic effect) seperti transfer elektron permukaan, dapat menyebabkan rekombinasi antara elektron dan lubang positif menjadi berkurang, dan dengan adanya rutil dalam campuran tersebut dapat meningkatkan absorpsi sinar pada TiO_2 . Berdasarkan penelitian sebelumnya, rasio perbandingan massa dari campuran rutil dan anatase yang memberikan aktivitas fotokatalitik yang paling baik adalah sebesar 30% rutil dan 70% anatase untuk pewarna organik yang bersifat asam seperti p-coumaric acid (Bacsa & Kiwi, 1998) dan Acid Blue 9 (AB9) (Khatae, Aleboeyeh, & Aleboeyeh, 2009). Rasio tersebut sama dengan Degussa P25 yang merupakan fase campuran dari TiO_2 yang dijual di pasaran. Hasil penelitian Su, et al., (2011) menunjukkan bahwa rasio perbandingan rutil anatase yang memiliki aktivitas fotokatalitik paling tinggi adalah 40% rutil dan 60% anatase pada reaksi fotokatalisis metilen biru. Perbedaan aktivitas fotokatalitik tersebut disebabkan oleh jenis zat warna yang berbeda.

Selain dengan memodifikasi rasio campuran TiO_2 , aktivitas fotokatalisis dapat ditingkatkan dengan memodifikasi elektron permukaan dengan penambahan logam

mulia. Kombinasi antara semikonduktor dan nanopartikel logam mulia menjadi salah satu strategi baru dalam pengembangan fotokatalis sinar tampak karena dapat meningkatkan efisiensi fotokatalisis dengan cara memperpanjang panjang gelombang cahaya dari sinar UV menjadi sinar tampak (Lee, et al., 2020). Penambahan logam mulia bertujuan untuk mencegah terjadinya rekombinasi elektron dan lubang positif pada semikonduktor karena logam mulia bertindak sebagai akseptor elektron yang baik yaitu dapat menangkap elektron di dekat pita konduksi dan dapat meningkatkan eksitasi elektron (Akel, et al., 2018; Barrientos, et al., 2018; Uribe, et al., 2018). Logam mulia yang sering digunakan sebagai bahan tambahan pada semikonduktor adalah Pt, Ag, Au, Cu, Pd, Ni Co, dan Sn (Gustiani, et al., 2014). Oleh karena itu, pada penelitian ini dilakukan komparasi reaksi fotokatalisis antara semikonduktor TiO_2 anatase 50%-rutil 50% dengan TiO_2 anatase tersupport AgI pada reaksi degradasi zat warna remazol red.

Metode Penelitian

Alat

Peralatan yang digunakan pada penelitian ini antara lain lampu Xenon 100 Watt (panjang gelombang 250-600 nm) (Indonesia), spektrofotometer UV-Vis Evolution™ 201 (USA), Spectronic™ 200 (USA), neraca analitik Radweg AS 220.R2 (USA), alat-alat gelas.

Bahan

Bahan yang digunakan dalam penelitian ini antara lain: kristal TiO_2 anatase tersupport AgI, kristal TiO_2 anatase 50% - rutil 50%, akuades, dan remazol red.

Prosedur kerja

Preparasi larutan Remazol red

Preparasi larutan Remazol red diawali dengan menimbang 0,05 gram Remazol red, kemudian dilarutkan dalam 500 mL air sehingga diperoleh larutan induk larutan remazol red dengan konsentrasi 100 ppm. Larutan induk tersebut diencerkan menjadi larutan standar 5 ppm, 10 ppm, 15 ppm dan 20 ppm.

Preparasi fotokatalis TiO_2 anatas tersupport AgI dan TiO_2 anatas 50% - rutil 50%

Preparasi fotokatalis TiO_2 anatas tersupport AgI dan TiO_2 anatas 50%-rutil 50% telah dilakukan pada penelitian sebelumnya mengacu pada jurnal Sangchay, Sikong, & Kooptarnond (2011) untuk preparasi TiO_2 anatas tersupport AgI dan Khatae, Aleboeyh, & Aleboeyh (2009) untuk preparasi fotokatalis TiO_2 anatas 50% - rutil 50% dengan sedikit modifikasi kadar anatas-rutil.

Pembuatan Kurva Standar

Larutan standar remazol red 10 ppm yang telah dibuat, diukur panjang gelombangnya untuk mengetahui panjang gelombang maksimum menggunakan spektrofotometer UV-Vis dan didapat panjang gelombang maksimum larutan Remazol red yaitu 558nm. Larutan standar 5 ppm, 10 ppm, 15 ppm dan 20 ppm dianalisis absorbansinya dengan menggunakan spectronic 200 pada panjang gelombang 558nm.

Fotodegradasi Remazol Red menggunakan TiO_2 anatas tersupport AgI dan TiO_2 anatas 50% - rutil 50% sebagai fotokatalis

Eksperimen fotokatalisis dilakukan dengan cara sebagai berikut: Larutan remazol red 10 ppm masing-masing 10 mL dimasukkan ke dalam tiga tabung reaksi A, B dan C. Ke dalam Tabung reaksi A, ditambahkan 6 mg kristal TiO_2 anatas tersupport AgI. Kristal TiO_2 anatas 50% - rutil 50% sebanyak 6 mg (massa bahan berdasarkan kondisi optimum) ditambahkan ke dalam tabung reaksi B. Tabung reaksi C digunakan sebagai larutan blangko (tanpa katalis). Ketiga

tabung reaksi tersebut diradiasi menggunakan lampu Xenon 100 Watt pada selang waktu 15 menit, 30 menit, 45 menit, 60 menit, 75 menit, 90 menit (waktu radiasi berdasarkan kondisi optimum). Larutan yang telah difotokatalisis, kemudian dianalisis absorbansinya dengan menggunakan Spectronic 200 pada panjang gelombang 558nm. Hasil pembacaan absorbansi dikonversi ke dalam konsentrasi (ppm) dengan bantuan kurva standar remazol red.

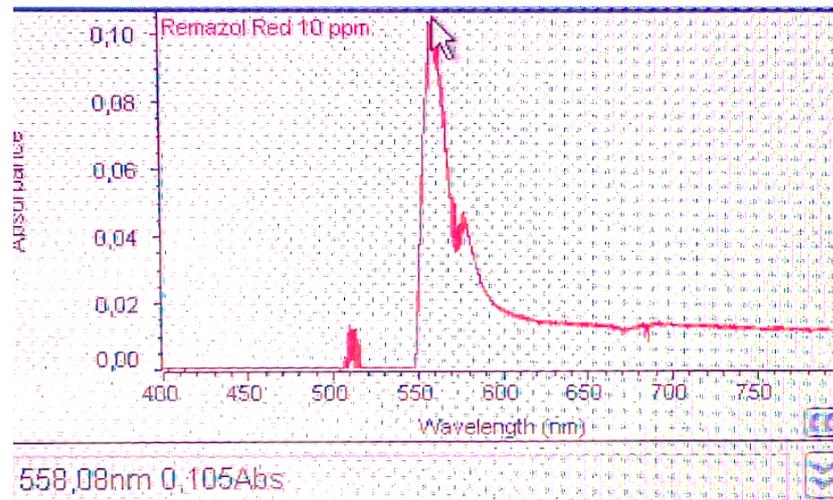
Hasil Penelitian dan Pembahasan

Reaksi fotokatalisis merupakan reaksi degradasi dengan empat komponen utama, yaitu sumber cahaya (foton), senyawa target, oksigen dan fotokatalis (Wijaya, *et al.*, 2006). Dalam penelitian ini, sumber cahaya berasal dari lampu Xenon 100 Watt dengan panjang gelombang 250-600 nm, senyawa target yang digunakan adalah zat warna remazol red dalam larutan berair, oksigen sebagai penangkap elektron yang berasal dari pelarut air dan TiO_2 anatas tersupport AgI dan TiO_2 anatas 50% - rutil 50% sebagai agen fotokatalisis. Analisis dilakukan untuk mengetahui fotokatalis mana yang memberikan pengaruh maksimum pada degradasi zat warna remazol red

Degradasi senyawa remazol red terjadi karena adanya fotokatalis TiO_2 anatas tersupport AgI dan TiO_2 anatas 50% - rutil 50% dengan bantuan sinar lampu Xenon 100 Watt. Fotodegradasi remazol red dilakukan dengan cara mendiamkan larutan pada tabung A, tabung B, dan tabung C, kemudian diletakkan pada sebuah box yang disinari lampu Xenon 100 Watt. Tabung A berisi 6 mg TiO_2 anatas tersupport AgI yang terdispersi dalam 10 mL larutan remazol red. Tabung B berisi 6 mg TiO_2 anatas 50% - rutil 50% yang terdispersi dalam 10 mL larutan remazol red. Tabung C berisi 10 mL larutan remazol red sebagai larutan blangko (tanpa katalis). Pengukuran absorbansi dilakukan pada selang waktu 15, 30, 45, 60, 75 dan 90 menit. Berdasarkan ketiga perlakuan tersebut,

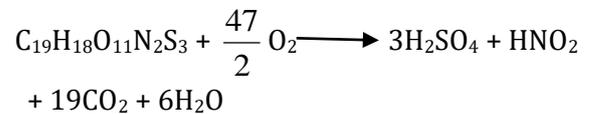
dapat digunakan untuk memprediksi fotokatalis mana yang mampu menyebabkan degradasi maksimum pada zat warna remazol red. Sebelum pengukuran absorbansi dilakukan, terlebih dahulu dilakukan penentuan panjang gelombang maksimum supaya pengukuran absorbansi dilakukan dalam kondisi optimum. Berdasarkan pengukuran panjang

gelombang maksimal (λ_{\max}) yang disajikan pada Gambar 1, diperoleh panjang gelombang maksimum untuk zat warna remazol red adalah 558 nm. Panjang gelombang ini berada pada daerah visibel sehingga mata dapat melihat warna merah pada larutan remazol red. Oleh karena itu, pengukuran absorbansi pada setiap sampel, dilakukan pada panjang gelombang 558 nm.

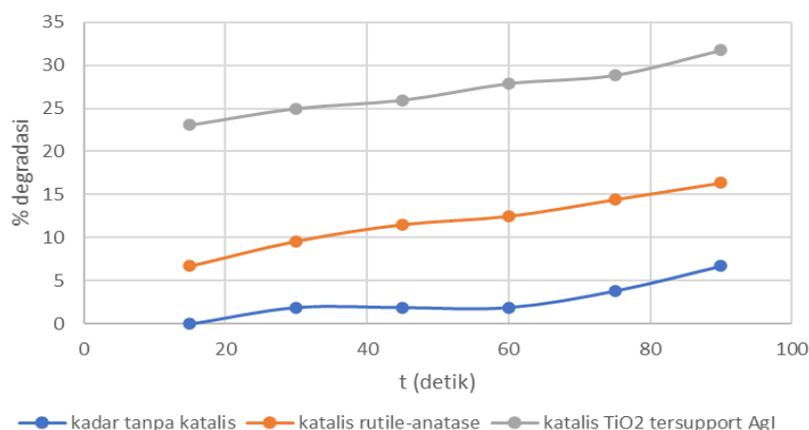


Gambar 1. Hasil Pengukuran Panjang Gelombang maksimal

Fotodegradasi remazol red menggunakan fotokatalis TiO_2 anatas tersupport AgI dan TiO_2 anatas 50% - rutil 50% melalui adsorpsi remazol red ke permukaan partikel fotokatalis disertai dengan proses oksidasi fotokatalisis remazol red. Andari & Wardhani (2014) menyatakan bahwa oksidator dan reduktor pada permukaan fotokatalis tersebut menyerang zat warna remazol red sehingga menghasilkan CO_2 dan H_2O serta beberapa asam dengan konsentrasi yang rendah. Reaksi degradasi remazol red disajikan pada persamaan reaksi berikut.



Berdasarkan persamaan reaksi tersebut, senyawa remazol red akan terurai menjadi beberapa asam dengan konsentrasi rendah, CO_2 , dan H_2O yang tidak berwarna. Oleh karena itu, ketika larutan remazol red mengalami degradasi, warna larutan akan menjadi pudar. Gambar persentase pengurangan remazol red lawan waktu baik tanpa katalis, dengan fotokatalis TiO_2 anatas tersupport AgI dan TiO_2 anatas 50% - rutil 50% disajikan pada Gambar 2.

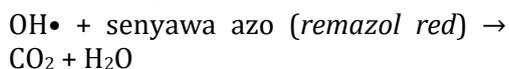
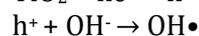
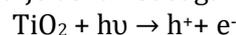


Gambar 2. Grafik Persentase Pengurangan Remazol Red Lawan Waktu

Remazol red dapat terdegradasi walaupun tanpa adanya fotokatalis, tetapi proses tersebut memakan waktu yang cukup lama. Dengan adanya fotokatalis, proses degradasi larutan remazol red semakin cepat. Gambar 2 menunjukkan bahwa larutan remazol red dengan fotokatalis TiO₂ anatas tersupport AgI mengalami degradasi paling besar dibandingkan dengan larutan remazol red dengan fotokatalis TiO₂ anatas 50% - rutil 50% dan tanpa katalis.

Aktivitas fotokatalisis pada TiO₂ bergantung pada struktur kristal, ukuran kristal, luas permukaan dan struktur pori. TiO₂ yang sering digunakan sebagai fotokatalis adalah anatas dan rutil. Fotokatalis TiO₂ akan teraktivasi ketika permukaan fotokatalis dikenai radiasi sinar UV. Radiasi sinar UV mengakibatkan terjadinya loncatan elektron pada TiO₂ dari pita valensi ke pita konduksi dan mengakibatkan terjadinya kekosongan valensi sehingga terbentuk lubang positif (h⁺). Energi yang dibutuhkan untuk eksitasi elektron relatif tinggi karena setara dengan *gap* antara pita valensi dan pita konduksi yang relatif besar yaitu 3,0 eV untuk rutil dan 3,2 eV untuk anatas, sehingga anatas lebih aktif dibandingkan rutil (He, et al., 2016; Holm, et al., 2019). Campuran antara anatas dan rutil telah terbukti memiliki aktivitas fotokatalisis yang lebih tinggi dibandingkan aktivitas anatas murni dan rutil murni (Mohamed, et al, 2014; Scanlon, et al., 2013).

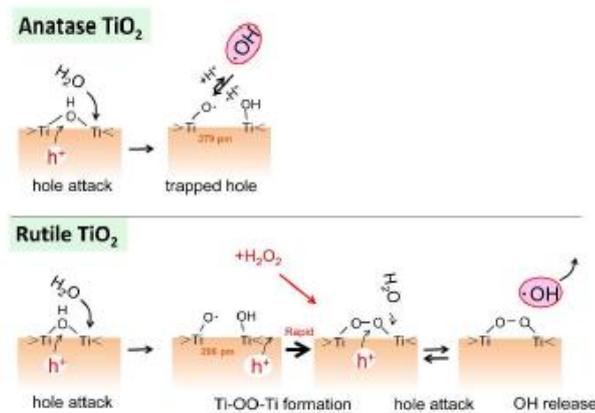
Pada penelitian ini campuran anatas rutil yang digunakan sebagai fotokatalis pada degradasi larutan remazol red adalah TiO₂ anatas 50% - rutil 50% yang telah disintesis pada penelitian sebelumnya. Mekanisme fotokatalisis dari TiO₂ anatas 50% - rutil 50% dijelaskan sebagai berikut.



Saat TiO₂ anatas 50% - rutil 50% dikenai radiasi sinar lampu Xenon 100 Watt yang memiliki energi yang melebihi energi celah pita akan menyebabkan terjadinya eksitasi elektron dari pita valensi ke pita konduksi menghasilkan e⁻ dan lubang positif h⁺. Lubang positif akan bereaksi dengan hidroksida dari oksida titanium yang berada dalam larutan dan membentuk radikal hidroksida yang berperan sebagai oksidator untuk mengoksidasi remazol red menjadi CO₂ dan H₂O serta beberapa asam. Radikal hidroksida juga dapat terbentuk dengan adanya elektron yang berada di permukaan fotokatalis TiO₂. Elektron akan terjebak dalam hidroksida logam dan akan bereaksi dengan penangkap elektron dalam larutan sehingga membentuk radikal hidroksil (•OH) atau superoksida (•O₂⁻) yang akan mengoksidasi remazol red dalam larutan. Radikal-radikal tersebut akan terus terbentuk selama fotokatalis TiO₂ dikenai radiasi sinar dan akan menyerang remazol

red dalam larutan sehingga remazol red akan mengalami degradasi. Skema mekanisme

elektron pada semikonduktor TiO₂ anatase 50% - rutil 50% disajikan pada Gambar 3.

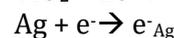
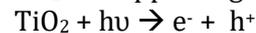


Gambar 3. Mekanisme elektron pada semikonduktor TiO₂ anatase 50% - rutil 50% (Kakuma, Nosaka, & Nosaka, 2015)

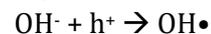
Berdasarkan Gambar 3, diketahui bahwa terdapat perbedaan mekanisme elektron pada semikonduktor TiO₂ anatase dan rutil. Perbedaan tersebut terletak pada proses pembentukan radikal OH• pada anatase dan rutil yaitu jarak ikatan Ti-Ti dari dua atom Ti yang berbeda dalam pembentukan jembatan OH (Kakuma, Nosaka, & Nosaka, 2015). Anatase memiliki jarak ikatan Ti-Ti yang lebih besar daripada rutil, sehingga pada anatase lebih mudah melepaskan radikal OH• daripada rutil. Oleh karena itu, semakin lama waktu penyinaran, foton yang mengenai fotokatalis semakin banyak maka remazol red yang terdegradasi semakin banyak.

Berdasarkan Gambar 2, Persentase degradasi senyawa remazol red dengan fotokatalis TiO₂ anatase 50%- rutil 50% lebih rendah jika dibandingkan dengan persentase degradasi senyawa remazol red dengan fotokatalis TiO₂ anatase tersupport AgI. Hal ini dikarenakan fungsi AgI pada TiO₂ anatase tersupport AgI adalah untuk meningkatkan aktivitas fotokatalisis dari TiO₂. Reddy, Venugopal, & Subrahmanyam, (2007) menyatakan bahwa keberadaan atom Ag dalam TiO₂ menyebabkan peningkatan pembentukan radikal OH• dari oksidasi H₂O. Keberadaan Ag dalam TiO₂ dibawah sinar menyebabkan tingkat fermi TiO₂ anatase

tersupport Ag menjadi lebih tinggi (Reddy, Venugopal, & Subrahmanyam, 2007). Hal ini menyebabkan transfer elektron dari TiO₂ menuju partikel Ag yang melapisi TiO₂, sehingga membentuk lapisan batas antara Ag dan TiO₂. Oleh karena itu Ag akan membantu dalam pelepasan elektron dan pembentukan lubang positif (h⁺) dengan cara fotoelektron. Berikut ini adalah mekanisme pelepasan elektron dan pembentukan lubang positif pada TiO₂ tersupport AgI.

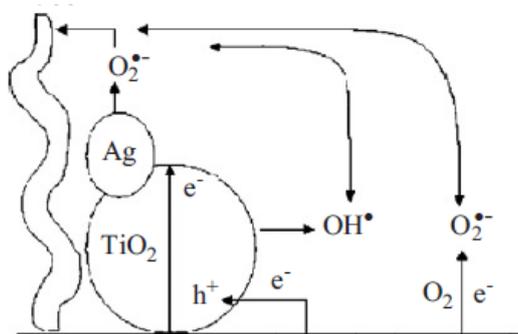


Hal ini memungkinkan pita valensi (h⁺) bereaksi dengan OH⁻ yang terserap atau terabsorpsi pada TiO₂ sehingga menghasilkan radikal OH•.



Proses redoks terjadi ketika senyawa remazol red teradsorpsi di permukaan semikonduktor TiO₂. Senyawa organik remazol red adalah donor elektron dan jika berada dalam air dapat teroksidasi dengan cara bereaksi langsung dengan lubang positif pada pita valensi atau bereaksi dengan radikal OH yang terbentuk dari oksidasi H₂O. Elektron pada pita konduksi akan bereaksi dengan akseptor elektron dan memicu reaksi reduksi. Lubang positif pada pita valensi akan mengalami oksidasi dan akan bereaksi dengan donor elektron dari senyawa

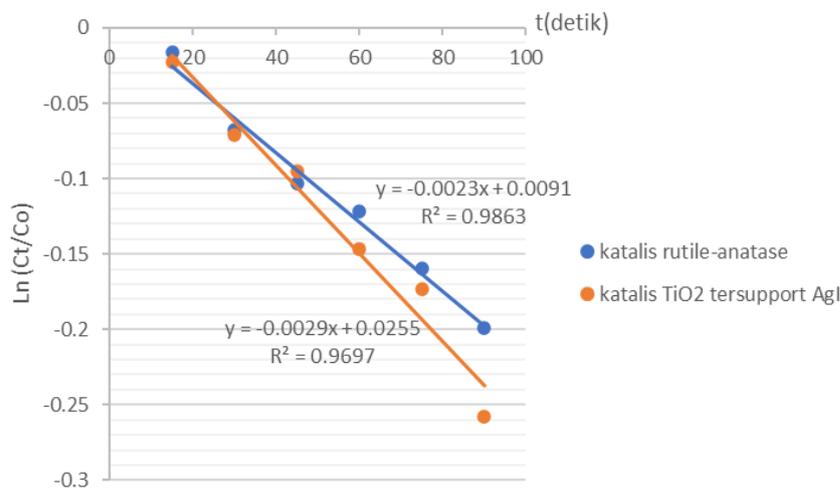
remazol red. Skema mekanisme elektron pada semikonduktor TiO₂ tersupport AgI disajikan pada Gambar 3.



Gambar 3. Mekanisme elektron pada semikonduktor TiO₂ tersupport AgI (Reddy, Venugopal, & Subrahmanyam, 2007)

Logam Ag pada semikonduktor TiO₂ berfungsi untuk meningkatkan aktivitas fotokatalitik semikonduktor dan meminimalkan rekombinasi elektron dan lubang positif dengan cara membantu transfer elektron di permukaan semikonduktor ke lingkungan yaitu zat warna (Gustiani, *et al.*, 2014). Dengan adanya Ag pada semikonduktor TiO₂ maka reaksi fotokatalitik akan berjalan semakin cepat

dan efisien. Reaksi tersebut menentukan aktivitas reaksi oksidasi pada senyawa remazol red. Reaksi oksidasi pada remazol red akan terus terjadi selama TiO₂ anatas tersupport AgI dikenai radiasi sinar. Semakin bertambahnya waktu penyinaran radiasi, maka foton yang mengenai fotokatalis TiO₂ anatas tersupport AgI akan semakin banyak, sehingga remazol red yang terdegradasi akan semakin banyak.



Gambar 4. Grafik Ln Ct/Co lawan waktu pada fotokatalisis remazol red dengan sistem fotokatalis TiO₂ anatas 50% - rutil 50% dan TiO₂ tersupport AgI

Grafik $\ln C_t/C_0$ lawan waktu dibuat menggunakan model kinetika reaksi orde kesatu untuk mengetahui nilai konstanta laju

reaksi (k) degradasi remazol red dengan fotokatalis TiO₂ anatas 50%-rutil 50% dan TiO₂ anatas tersupport AgI. Konstanta laju

reaksi juga dapat digunakan untuk membedakan reaksi degradasi mana yang berlangsung lebih cepat. Harga k untuk setiap reaksi degradasi diperoleh dari kemiringan (slope) pada persamaan linier Gambar 4. Harga k untuk reaksi fotodegradasi remazol red dengan fotokatalis TiO_2 anatase tersupport AgI diperoleh sebesar $0,0029 \text{ menit}^{-1}$ dan harga k untuk fotodegradasi remazol red dengan fotokatalis TiO_2 anatase 50%-rutile 50% sebesar $0,0023 \text{ menit}^{-1}$. Berdasarkan hasil konstanta reaksi orde satu tersebut, dapat dituliskan persamaan laju reaksi untuk reaksi degradasi remazol red dengan fotokatalis TiO_2 anatase tersupport AgI dan TiO_2 anatase 50%-rutile 50% sebagai berikut.

1. Persamaan laju reaksi degradasi remazol red dengan fotokatalis TiO_2 anatase tersupport AgI
 $r = 0,0029 \text{ menit}^{-1} [\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{O}_{11}\text{N}_2\text{S}_3]$
2. Persamaan laju reaksi degradasi remazol red dengan fotokatalis TiO_2 anatase 50%-rutile 50%
 $r = 0,0023 \text{ menit}^{-1} [\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{O}_{11}\text{N}_2\text{S}_3]$

Konstanta laju reaksi degradasi remazol red dengan TiO_2 anatase tersupport AgI lebih besar dari konstanta laju reaksi degradasi remazol red dengan TiO_2 anatase 50%-rutile 50%. Hal ini menunjukkan bahwa semakin besar nilai konstanta reaksi maka laju reaksi degradasi semakin besar, sehingga persentase degradasi juga semakin besar. Oleh karena itu persen degradasi remazol red pada sistem sistem fotokatalis TiO_2 tersupport AgI lebih besar daripada pada sistem fotokatalis TiO_2 anatase 50% -rutile 50% dan tanpa katalis. Senada dengan hasil penelitian oleh Sangchay, Sikong, & Kooptarnond (2011) dan Gustiani, *et al.* (2014) yang menyatakan bahwa reaksi fotokatalisis dengan fotokatalis TiO_2 tersupport Ag memiliki harga konstanta laju reaksi yang lebih besar daripada dengan fotokatalis TiO_2 dan P25. Semakin besar konstanta laju reaksi, maka reaksi akan berjalan semakin cepat.

Simpulan

Berdasarkan hasil penelitian, dapat disimpulkan bahwa TiO_2 anatase tersupport AgI lebih efektif dalam bertindak sebagai fotokatalis pada reaksi degradasi remazol red dibandingkan dengan semikonduktor TiO_2 anatase 50%-rutile 50%. Persentase degradasi remazol red pada sistem TiO_2 anatase tersupport AgI lebih besar daripada pada sistem fotokatalis TiO_2 anatase 50%-rutile 50% dan tanpa katalis. Konstanta laju reaksi degradasi remazol red pada sistem TiO_2 anatase tersupport AgI sebesar $0,0029 \text{ menit}^{-1}$ sedangkan konstanta laju reaksi degradasi remazol red pada sistem fotokatalis TiO_2 anatase 50%-rutile 50% sebesar $0,0023 \text{ menit}^{-1}$.

Daftar Pustaka

- Akel, S., Dillert, R., Balayeva, N.O., Boughaled, R., Koch, J., El Azzouzi, M., & Bahnemann, D. W. (2018). Ag/Ag₂O as a co-catalyst in TiO₂ photocatalysis: Effect of the co-catalyst/photocatalyst mass ratio. *Catalysts*, 8(647), 1-19.
- Anbalagan, A. (2012). Combination of biological and photochemical treatment for degradation of azo dyes. Tesis, tidak dipublikasikan. Uppsala University. Uppsala.
- Andari, N.D., & Wardhani, S. (2014). Fotokatalisis TiO₂-zeolit untuk degradasi metilen biru. *Chem.Prog*, 7(1), 9-14.
- Ara, N. J., Hasan, A., Rahman, M.A., Salam, A., & Alam, S. (2013). Removal of remazol red from textile waste water using treated sawdust - An effective way of effluent treatment. *Bangladesh Pharmaceutical Journal*, 16(1), 93-98.
- Bacsa, R.R., & Kiwi, J. (1998). Effect of rutile phase on the photocatalytic properties of nanocrystalline titania during the

- degradation of p-coumaric acid. *Appl. Catal. B*, 16, 19–29.
- Barrientos, L., Allende, P., Bercero, M.A., Becerra, J. R., & Jensen, L. C. (2018). Controlled Ag-TiO₂ hetero-junction by combining physical vapor deposition and bifunctional surface modifiers. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 119, 147-146.
- Bubacz, K., Choina, J., Dolat, D., & Morawski, A. W. (2010). Methylene blue and phenol photocatalytic degradation on nanoparticles of anatase TiO₂. *Polish J. of Environ. Stud.*, 19(4), 685-691.
- Carini Jr, G., Parrino, F., Palmisano, G., Scandura, G., Citro, I., & Calogero, A. (2015). Nanostructured anatase TiO₂ densified at high pressure as advanced visible light photocatalysts. *Photochemical & Photobiological Sciences*, 14, 1685-1693.
- de Sousa, M.L., de Moraes, P.B., Lopes, P. R., Montagnolli, R. N., de Angelis, D. F., & Bidoia, E. D. (2012). Contamination by remazol red brilliant dye and its impact in aquatic photosynthetic microbiota. *Environmental Management and Sustainable Development*, 1(2), 129-138.
- Fischer, K., Gawel, A., Rosen, D., Krause, M., Latif, A. A., Griebel, J., Prager, A., Schulze, A. (2017). Low-temperature synthesis of anatase/rutile/brookite TiO₂ nanoparticles on a polymer membrane for photocatalysis. *Catalysts*, 7(209), 1-14.
- Gustiani, S., Notodarmodjo, S., Syafila, M., & Radiman, C. L. (2014). Dekolorisasi fotokatalitik zat warna remazol black 5 dengan menggunakan nanopartikel TiO₂ dan Ag yang termobilisasi pada nanofiber selulosa bakterial (SB). *Arena Tekstil*, 29(2), 107-114.
- He, X., Sanders, S., Aker, W.G., Aker, Y., Douglas, J., & Hwang, H. (2016). Assessing the effect of surface-bound humic acid on the phototoxicity of anatase and rutile TiO₂ nanoparticles in vitro. *Journal of Environmental Sciences*, 42, 50-60.
- Holm, A., Hamandi, M., Simonet, F., Jouguet, B., Dappozze, F., & Guillard, C. (2019). Impact of rutile and anatase phase on the photocatalytic decomposition of lactic acid. *Applied Catalysis B: Environmental*, 253, 96-104.
- Islam, M.A., Uddin, M.R., Amin, M.S., Haque, M.I., & Molla, M.S. (2013). Design and operation of a photocatalytic reactor: A study of dye (methylene) removal process. *Journal of Chemical Engineering*, 28(1), 41-44.
- Kakuma, Y., Nosaka, A.Y., & Nosaka, Y. (2015). Difference in TiO₂ photocatalytic mechanism between rutile and anatase studied by detections of active oxygen and surface species in water. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 17, 18691-18698.
- Khalik, W.F., Ho, L.N., Ong, S. A., Wong, Y.S., Yusoff, N.A., & Ridwan, F. (2015). Decolorization and mineralization of batik wastewater through solar photocatalytic process. *Sains Malaysiana*, 44(4), 607-612.
- Khatae, A. R., Aleboye, H., & Aleboye, A. (2009). Crystallite phase-controlled preparation, characterisation and photocatalytic properties of titanium dioxide nanoparticles. *Journal of Experimental Nanoscience*, 4(2), 121-137.
- Kim, S. J., Lee, E. G., Park, S. D., Jeon, C. J., Cho, Y. H., Rhee, C. K., & Kim, W. W. (2001). Photocatalytic effects of rutile phase TiO₂ ultrafine powder with high specific surface area obtained by a

- homogeneous precipitation process at low temperatures. *J. Sol-Gel Sci. Technol*, 22, 63–74.
- Lee, S. Y., Kang, D., Jeong, S., Do, H. T., & Kim, J. H. (2020). Photocatalytic degradation of rhodamine B dye by TiO₂ and gold nanoparticles supported on a floating porous polydimethylsiloxane sponge under ultraviolet and visible light irradiation. *ACS Omega*, 5, 4233–4241.
- Mohamed, M.A., Salleh, W.N., Jaafar, J., & Yusof, N. (2014). Preparation and photocatalytic activity of mixed phase anatase/rutile TiO₂ nanoparticles for phenol degradation. *Jurnal Teknologi*, 70(2), 65-70.
- Pawar, M., Sengođular, S.T., & Gouma, P. (2018). A brief overview of TiO₂ photocatalyst for organic dye remediation: Case study of reaction mechanisms involved in Ce-TiO₂ photocatalysts system. *Journal of Nanomaterials*, 2018, 1-13.
- Priya, E.S., Selvan, P.S., & Umayal, A.N. (2015). Biodegradation studies on dye effluent and selective remazol dyes by indigenous bacterial species through spectral characterisation. *Desalination and Water Treatment*, 55(1), 241-251.
- Reddy, M.P., Venugopal, A., & Subrahmanyam, M. (2007). Hydroxyapatite-supported Ag–TiO₂ as escherichia coli disinfection photocatalyst. *Water Research*, 41, 379-386.
- Saggiaro, E.M., Oliveira, A.S., Pavesi, T., Maia, C.G., Ferreira, L.F., & Moreira, J.C. (2011). Use of titanium dioxide photocatalysis on the remediation of model textile wastewaters containing azo dyes. *Molecules*, 16, 10370-10386.
- Sangchay, W., Sikong, L., & Kooptarnond, K. (2011). Comparison of photocatalytic reaction of commercial P25 and synthetic TiO₂-AgCl nanoparticles. *Procedia Engineering* (pp. 590-596). Amsterdam: Elsevier.
- Saratale, R.G., Gandhi, S.S., Purankar, M.V., Kurade, M.B., Govindwar, S. P., Oh, S.E., & Saratale, G.D. (2013). Decolorization and detoxification of sulfonated azo dye C.I. Remazol Red and textile effluent by isolated *Lysinibacillus* sp. RGS. *Journal of Bioscience and Bioengineering*, 115(6), 658-667.
- Scanlon, D.O., Dunnill, C.W., Buckeridge, J., Shevlin, S.A., Logsdail, A.J., Woodley, S.M., Catlow, C.R.A., Palgrave, R.G., Parkin, I.P., Watson, G.W., Keal, T.W., Sherwood, P., Walsh, A., Sokol, A.A. (2013). Band alignment of rutile and anatase TiO₂. *Nature Materials*, 12(9), 798-801.
- Su, R., Bechstein, R., Vang, R. T., Sillassen, M., Esbjornsson, B., Palmqvist, A., & Besenbacher, F. (2011). How the anatase-to-rutile ratio influences the photoreactivity of TiO₂. *The Journal of Physical Chemistry*, 115, 24287-24292.
- Uribe, C.D., Vilorio, J., Cervantes, L., Vallejo, W., Navarro, K., Romero, E., & Quiñones, C. (2018). Photocatalytic activity of Ag-TiO₂ composites deposited by photoreduction under UV irradiation. *International Journal of Photoenergy*, 2018, 1-8.
- Widihati, I.A., Diantariani, N.P., & Nikmah, Y.F. (2011). Fotodegradasi metilen biru dengan sinar UV dan katalis Al₂O₃. *Jurnal Kimia*, 5(1), 31-42.
- Wijaya, K., Wijaya, E., Fatimah, I., Fatimah, I., & Rudatiningsih. (2006). Photodegradation of alizarin s dye using TiO₂-zeolite and UV radiation. *Indo. J. Chem.*, 6(1), 32-37.

S.R.D. Astuti, A.R.P. Sari, Karlinda

Yang, S.Y., Chen, Y.Y., Zheng, J.G., & Cui, Y.J. (2006). Enhanced photocatalytic activity of TiO₂ by surface fluorination in degradation of organic cationic compound. *Journal of Environmental Science*, 19(1), 86-89.

Yu, J., & Wang, B. (2010). Effect of calcination temperature on morphology and photoelectrochemical properties of anodized titanium dioxide nanotube arrays. *Appl. Catal. B Environ*, 94, 295–302.