



ANALISIS LAJU DEGRADASI RHODAMINE B (RhB) PADA PROSES FOTOKATALISIS TiO₂

<http://jurnal.universitaskebangsaan.ac.id/index.php/ensains>
Email: ensains@universitaskebangsaan.ac.id / ensainsjournal@gmail.com

ENSAINS: Vol. 2 Nomor. 3 September 2019

Yesi Aristanti¹, Nurahmah Minandar², Marliani³, Syoni Soepriyanto⁴

^{1,2}Teknik Metalurgi, Institut Teknologi Sains Bandung, Bekasi, 17530

³Biofisika, Institut Pertanian Bogor, Bogor, 16680

⁴Teknik Metalurgi, Institut Teknologi Bandung, Bandung, 40132

E-mail: y.aristant@itsb.ac.id

Abstract: *The photocatalysis of TiO₂ process occurs due to electrons transition in the valence band are excited to the conduction band when light hitting of TiO₂ surface having greater energy than the bandgap energy. Rhodamine B (RhB) as a test solution is used to measure the degradation rate and photocatalytic efficiency of Anatase TiO₂ (TiO₂ A), mixture of Anatase and Rutile TiO₂ (TiO₂ Ar), Merck Anatase TiO₂ (TiO₂ M) and mixture of Merck and Rutile Anatase TiO₂ (TiO₂ Mr). The variables used were solid percent TiO₂ (0%; 0.1%; 0.2%; 0.3% and 0.4%), the concentration of the test solution (5, 10, 15, 20 and 25 ppm) and the solar radiation time (30, 60, 90, 120 and 150 minutes). The results got showed that TiO₂ A had the highest degradation rate among other TiO₂ of 0.0087/minute and the highest photocatalysis efficiency was TiO₂ M at 75% solid variable, TiO₂ A at a variable concentration of test solution and radiation time respectively 83% and 71%.*

Keyword: TiO₂, photocatalysis, rhodamine B.

Abstrak: Proses fotokatalisis TiO₂ terjadi karena elektron yang berada pada pita valensi tereksitasi ke pita konduksi akibat dari cahaya yang mengenai permukaan TiO₂ memiliki energi lebih besar dibandingkan energi celah pita. Rhodamine B (RhB) digunakan sebagai larutan uji untuk mengukur laju degradasi dan efisiensi fotokatalisis TiO₂ Anatase (TiO₂ A), TiO₂ campuran Anatase dan Rutile (TiO₂ Ar), TiO₂ Anatase Merck (TiO₂ M) dan TiO₂ campuran Anatase Merck dan Rutile (TiO₂ Mr). Variabel yang digunakan adalah persen solid TiO₂ (0%; 0,1%; 0,2%; 0,3% dan 0,4%) konsentrasi larutan uji (5, 10, 15, 20 dan 25 ppm) serta waktu radiasi matahari (30, 60, 90, 120 dan 150 menit). Hasil yang diperoleh menunjukkan bahwa TiO₂ A memiliki laju degradasi paling tinggi diantara TiO₂ lainnya sebesar 0,0087/menit dan efisiensi fotokatalisis tertinggi yakni TiO₂ M pada peubah persen solid sebesar 75%, TiO₂ A pada peubah konsentrasi larutan uji dan waktu radiasi masing-masing sebesar 83% dan 71%.

Kata Kunci: TiO₂, fotokatalisis, rhodamin B.

PENDAHULUAN

Industri tekstil merupakan salah satu bidang industri yang berkembang pesat di Indonesia. Sebagaimana industri-industri yang lain disamping memiliki segi positif, disisi lain industri tekstil juga memiliki segi negatif, salah satunya menghasilkan limbah yang dapat mencemari lingkungan. Salah satu limbah yang biasanya dihasilkan oleh industri tekstil adalah limbah cair zat warna. Rhodamin B (RhB) termasuk salah satu zat warna yang digunakan dalam industri tekstil karena harganya yang lebih ekonomis dan mudah diperoleh. RhB adalah zat warna dasar yang penting dalam proses pewarnaan pada industri tekstil dan kertas. RhB sangat berbahaya jika terpapar langsung melalui kulit, mata, ataupun tertelan. (Aprilia dkk., 2012; Stockle, 2014). Saat ini berbagai teknik atau metode penanggulangan limbah tekstil telah dikembangkan, salah satunya adalah metode fotodegradasi menggunakan material semikonduktor dan radiasi sinar ultraviolet. Material semikonduktor memiliki kemampuan fotokatalitik apabila dikenai cahaya yang energinya sesuai atau lebih besar dari energi band gap fotokatalis tersebut, maka akan menghasilkan spesies oksidator yang dapat mendegradasi zat warna. Titanium dioksida (TiO₂) merupakan material semikonduktor dan memiliki sifat redoks yaitu mampu mengoksidasi polutan organik dan mereduksi sejumlah ion logam dalam larutan. Berdasarkan sifat tersebut, TiO₂ dipandang sebagai semikonduktor katalis yang paling tepat untuk mengoksidasi dan mereduksi polutan organik (Aristanti dkk., 2019).

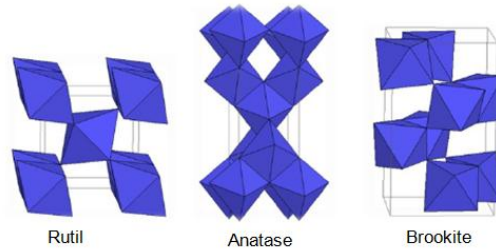
Penelitian tentang fenomena fotokatalitik pada permukaan TiO₂ berkembang pesat meliputi aspek fundamental maupun aspek aplikasi sejak publikasi Fujishima dan Honda tentang fotoelektrokimia air pada elektroda semikonduktor TiO₂. Sebagai material semikonduktor, TiO₂ yang memiliki selang energi yang kecil antara pita valensi dan pita konduksi. Dalam proses fotokatalis, semikonduktor TiO₂ membutuhkan serapan energi yang lebih besar dari selang energinya. Aktifitas fotokatalis ini membutuhkan penyerapan sinar ultraviolet (UV) untuk membentuk 2 pasang elektron dan hole. Penggunaan katalis TiO₂ dan sinar UV sebagai energi telah digunakan untuk memecahkan berbagai masalah pencemaran lingkungan dan mendegradasi zat organik. Dengan pencahayaan ultra violet (254 nm), permukaan TiO₂ mempunyai kemampuan mengionisasi reaksi kimiawi.

Dalam media air, senyawa organik dapat di reduksi dan di oksidasi menjadi karbon dioksida (CO₂) dan air (H₂O). Ini berarti, proses tersebut dapat membersihkan air dari pencemar organik.

TINJUAN PUSTAKA

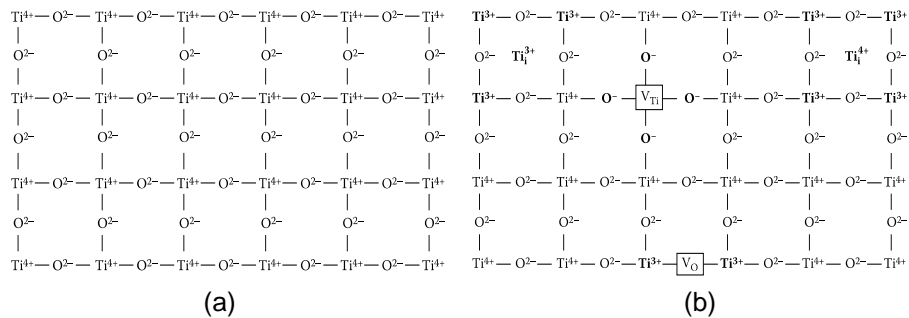
Titanium Dioksida (TiO₂)

Titanium merupakan logam transisi kiri dalam susunan periodik yang memiliki kecenderungan berikatan dengan oksigen membentuk logam oksida. TiO₂ merupakan salah satu bentuk oksida dari titanium yang bersifat stabil secara termodinamika, selain itu terdapat pula dalam bentuk TiO, Ti₂O₃, Ti₃O₅ (Nowotny, 2012; Seebauer dan Kratzer, 2009). Terdapat tiga struktur kristal TiO₂ yakni anatase, rutil dan brookite yang ditunjukkan pada Gambar 1. Perbedaan struktur kristal antara anatase dan rutil adalah pada distorsi dan pola penyusunan rantai oktahedron. Jarak Ti-Ti pada anatase sebesar 3,79 Å dan 3,04 Å lebih besar daripada rutil 3,57 Å dan 2,96 Å. Jarak Ti-O pada anatase lebih pendek daripada rutil yaitu 1,93 Å dan 1,98 Å pada anatase sedangkan pada rutil sebesar 1,95 Å dan 1,98 Å (Linsebigler dkk., 1995).



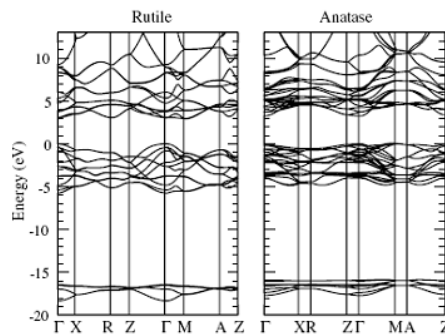
Gambar 1. Struktur kristal TiO₂ (Kim, 2005).

TiO₂ mengalami cacat Schottky yakni cacat struktur kristal ionik yang terjadi karena kosongnya suatu kation atau anion pada struktur geometrinya seperti yang terlihat pada Gambar 2. Keadaan ini dapat menyebabkan ketidaksempurnaan pasangan antara kation dan anion. Pada struktur kristal TiO₂ terdapat atom Ti yang kosong, sehingga atom O tidak memiliki pasangan. Anion yang tidak berpasangan inilah yang menyebabkan TiO₂ dapat bersifat sebagai semikonduktor (Linsebigler dkk., 1995).



Gambar 2. (a) Kisi TiO₂ tanpa cacat (b) Cacat intrinsik pada kisi TiO₂ (Nowotny, 2012).

Energi celah pita merupakan hal yang penting dalam semikonduktor. Pada semikonduktor yang memiliki celah pita yang lebar, elektron dalam pita valensi tidak dapat tereksitasi ke pita konduksi, namun jika dikenakan energi yang berasal dari luar dan melebihi energi celah pita semikonduktor tersebut maka elektron dapat tereksitasi dari pita valensi (E_v) ke pita konduksi (E_c) (Kittel, 2005). Energi celah pita TiO₂ murni (Gambar 3) terletak pada daerah UV dimana 3,0 eV untuk fasa anatase dan 3,2 eV untuk fasa rutil yang setara dengan daerah pada panjang gelombang 413 nm (3,0 eV) dan 388 (3,2 eV) (Fujishima dan Honda, 1972; Nowotny, 2012)

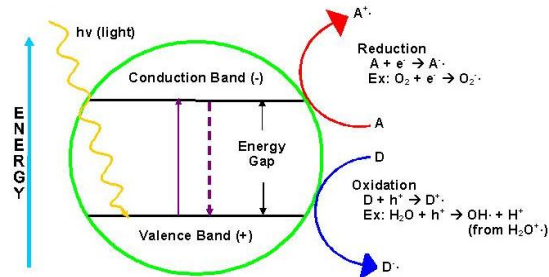


Gambar 3. Energi celah pita pada TiO₂ (Ibach dan Luth, 2009).

Fotokatalisis TiO₂

Menurut *International Union of Pure and Applied Chemistry* (IUPAC), fotokatalis merupakan suatu reaksi katalitik yang melibatkan absorpsi cahaya oleh katalis atau substrat tertentu (Sing dkk., 1985).

Penyinaran UV pada permukaan semikonduktor TiO₂ akan menghasilkan pasangan elektron (e⁻) dan hole (h⁺). Elektron yang bermuatan negatif berada pada pita konduksi dan hole yang bermuatan positif berada pada pita valensi (Fujishima dan Honda, 1972). Penyinaran ini, akan menjadikan permukaan tersebut bersifat polar atau hidrofilik (suka akan air) dan kemudian berubah lagi menjadi nonpolar atau hidrofobik (tidak suka air) setelah beberapa lama tidak mendapatkan penyinaran (Gunlazuardi, 2011). Elektron dan hole pada semikonduktor TiO₂ sangat berperan menghasilkan radikal bebas dalam air dengan memanfaatkan reaksi redoks, yang selanjutnya mendekomposisi polutan organik dalam air menjadi gas atau senyawa lain yang tidak beracun seperti yang diilustrasikan pada Gambar 4.



Gambar 4. Reaksi redoks pada proses fotokatalisis nanopartikel TiO₂ (Slamet, 2008).

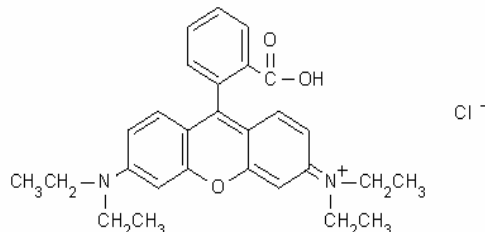
METODOLOGI PENELITIAN

Alat dan Bahan

Bahan-bahan yang digunakan dalam penelitian ini adalah TiO₂ Anatase Merck (p.a) (TiO₂ M), TiO₂ Anatase (teknis) (TiO₂ A), TiO₂ Rutile (teknis) dan Rhodamin B. Instrumen yang digunakan sebagai karakterisasi adalah X-Ray Diffraction Bruker Tipe D8 Advance, Spektrometri UV-Vis 20D+ dan UV-Vis DRS Thermo Scientific.

Larutan Uji

Larutan uji yang digunakan adalah RhB. Preparasi dilakukan membuat larutan uji dengan konsentrasi awal sebesar 100 ppm yang kemudian diencerkan sesuai dengan kebutuhan. RhB merupakan zat warna sintetik berbentuk serbuk ungu kemerahan, dalam keadaan terlarut berwarna merah keunguan pada konsentrasi tinggi dan berwarna merah terang pada konsentrasi rendah dengan rumus kimia C₂₈H₃₁N₂O₃Cl dan memiliki berat molekul sebesar 479,06 g/mol (Stockle, 2014).



Gambar 5. Struktur molekul zat warna RhB

Struktur molekul RhB seperti yang ditunjukkan pada Gambar 5. RhB adalah senyawa organik yang mempunyai sifat sulit didekomposisi oleh bakteri biasa ataupun melalui proses pemanasan. Berdasarkan hal tersebut, untuk menguji keefektifitasan fotokatalisis TiO₂ dalam mendekomposisi dan mendegradasi senyawa organik maka digunakan RhB sebagai larutan uji pada percobaan ini.

Pengujian Fotokatalisis TiO₂

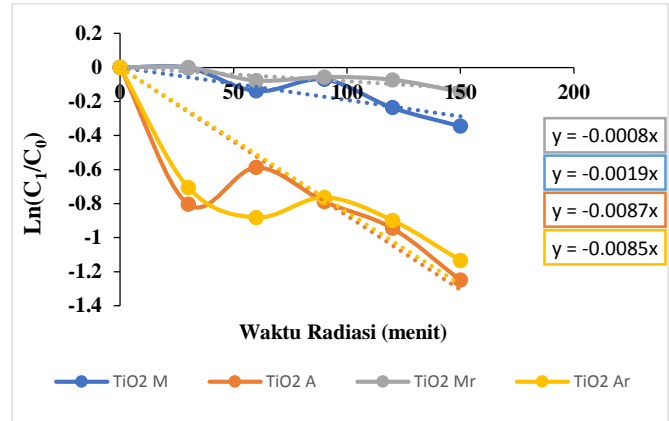
Percobaan dilakukan dengan tiga variabel berbeda yaitu persen solid TiO₂, konsentrasi larutan uji RhB, dan waktu radiasi matahari. Pada variabel persen solid TiO₂ dengan variasi 0%; 0,1%; 0,2%; 0,3% dan 0,4% TiO₂ digunakan larutan uji RhB dengan konsentrasi awal 15 ppm dan diberi perlakuan penyinaran matahari selama 150 menit. Pada variabel konsentrasi larutan uji RhB dengan variasi 5, 10, 15, 20 dan 25 ppm digunakan TiO₂ dengan 0,4% solid dan perlakuan penyinaran matahari selama 150 menit. Pada variabel waktu radiasi matahari dengan variasi 30, 60, 90, 120 dan 150 menit digunakan larutan uji RhB dengan konsentrasi awal 15 ppm dan 0,4% solid TiO₂. Larutan uji kemudian dikarakterisasi menggunakan UV-Vis untuk menentukan nilai absorbansinya.

HASIL PENELITIAN DAN PEMBAHASAN

Laju Degradasi TiO₂

Laju degradasi diperoleh dari pengolahan data konsentrasi larutan uji RhB dengan memplot grafik hubungan antara konsentrasi larutan uji RhB dan waktu untuk mendegradasi larutan RhB pada kondisi penyinaran radiasi matahari. Berdasarkan Gambar 6, TiO₂ A memiliki laju degradasi lebih cepat dibandingkan dengan TiO₂ M, TiO₂ Ar dan TiO₂ Mr. Hal ini ditandai dengan nilai konstanta laju degradasi TiO₂ A lebih besar yakni

0,0087/menit dibandingkan dengan TiO₂ M sebesar 0,0019/menit, TiO₂ Ar sebesar 0,0085/menit dan TiO₂ Mr sebesar 0,0008/menit.

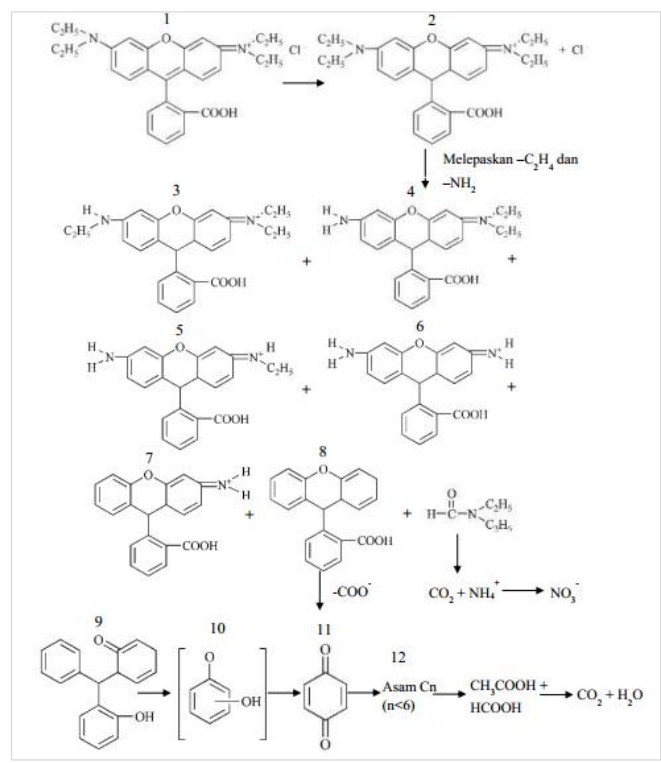


Gambar 6. Laju degradasi RhB

Konstanta laju degradasi pada TiO₂ A lebih tinggi dibandingkan dengan konstanta laju TiO₂ lainnya karena larutan RhB untuk TiO₂ A mengalami penurunan konsentrasinya jauh lebih cepat. Trend pada grafik laju degradasi RhB mengalami turun lalu naik dan kemudian turun kembali. Hal ini terjadi karena pada awal radiasi, banyak energi yang langsung terserap untuk memutuskan ikatan RhB sehingga trend pada grafik langsung mengalami penurunan. Kemudian ketika trend mengalami kenaikan, hal ini terjadi karena energi yang sudah diserap perlu waktu untuk memutuskan ikatan rantai pada senyawa RhB sehingga laju degradasinya melambat. Proses degradasi RhB dapat dilihat pada Gambar 7.

Berdasarkan Yang dkk (2003), proses degradasi RhB diawali dengan reaksi antara RhB dengan •OH dari fotokatalis TiO₂, kemudian RhB mengalami degradasi oksidatif berdasarkan Gambar 7 dengan langkah-langkah berikut:

- (1) de-etilasi RhB mengakibatkan terbentuknya senyawa 3-6;
- (2) deaminasi senyawa 6 mengakibatkan terbentuknya senyawa 7 dan 8;
- (3) dekarboksilasi senyawa 8 mengakibatkan terbentuknya senyawa 9;
- (4) pembelahan cincin kromofor mengakibatkan terbentuknya senyawa 11 dan 12;
- (5) pembelahan cincin aromatik yang menghasilkan asam seperti asetat dan asam format, dan kemudian terbentuk produk akhir CO₂ dan H₂O. NH₄⁺ dihasilkan dari pembelahan ikatan N-C, dan kemudian NO₃⁻ dari proses oksidasi lanjut NH₄⁺ oleh •OH.



Gambar 7. Proses fotodegradasi RhB

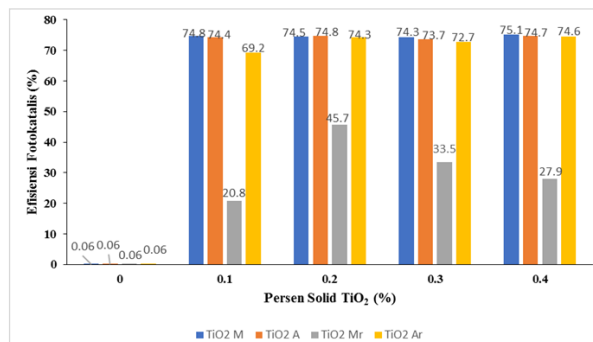
Efisiensi Fotokatalisis TiO₂

Penentuan energi celah pita menggunakan fungsi Kubelka-Munk. Nilai energi celah pita diperoleh dengan mengubah %R dalam faktor Kubelka-Munk $(F(R) \times E)^{1/2}$ dan besaran panjang gelombang diubah menjadi besaran eV. Harga energi celah pita TiO₂ yang diperoleh melalui ekstrapolasi grafik dapat dilihat pada Tabel 1.

Tabel 1. Nilai energi celah pita (E_g) TiO₂

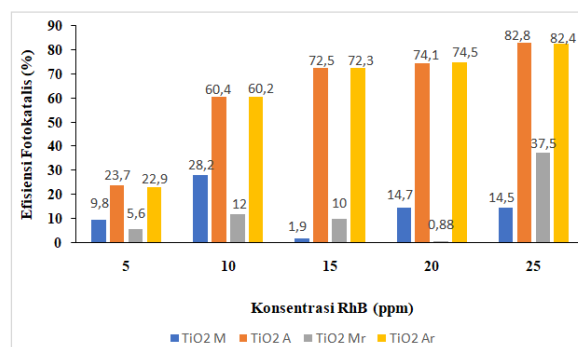
Sampel	Energi Celah Pita (eV)
TiO ₂ A	3,018
TiO ₂ Ar	3,039
TiO ₂ M	3,218
TiO ₂ Mr	3,212

Besarnya efisiensi fotokatalis dari larutan uji RhB yang telah terdegradasi dapat dilihat pada Gambar 8. Efisiensi fotokatalis maksimum dari variasi peubah persen solid diperoleh pada TiO₂ M sebesar 75,1% dengan 0,4% solid TiO₂ dan efisiensi fotokatalis minimum diperoleh sebesar 0,1% pada semua 0% TiO₂. Konsentrasi awal larutan uji RhB adalah 15 ppm turun menjadi 3,73 ppm pada TiO₂ M dan hanya turun menjadi 14,99 ppm pada semua 0% TiO₂. Hal ini menunjukkan bahwa semakin besar persen solid TiO₂ yang digunakan untuk mendegradasi RhB, maka kompetisi antar molekul untuk teradsorpsi oleh TiO₂ semakin kecil sehingga proses degradasi larutan RhB semakin cepat terjadi. Dengan kata lain banyaknya TiO₂ mampu mengikat molekul zat polutan semakin banyak.



Gambar 8. Efisiensi fotokatalis peubah persen solid TiO₂ pada larutan uji RhB

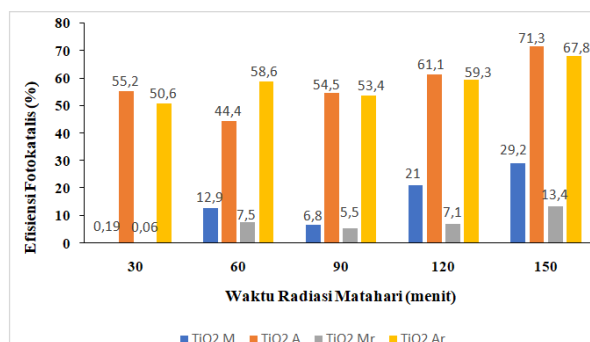
Berdasarkan Gambar 9, efisiensi fotokatalis maksimum dari variasi konsentrasi larutan uji RhB diperoleh pada TiO₂ A dengan konsentrasi larutan 25 ppm sebesar 82,8% dan efisiensi fotokatalis minimum diperoleh pada TiO₂ M dengan konsentrasi larutan 15 ppm sebesar 1,9% serta perlakuan 0,4% solid TiO₂ dan waktu radiasi 150 menit. Konsentrasi larutan 25 ppm turun menjadi 4,3 ppm pada TiO₂ A dan konsentrasi larutan 15 ppm hanya turun menjadi 14,72 ppm. Hal ini kemungkinan berkaitan dengan besarnya energi celah pita pada TiO₂ A yang nilainya paling kecil diantara TiO₂ lainnya (Tabel 1) dimana elektron tereksitasi dari pita valensi ke pita konduksi relatif lebih cepat jika nilai energi celah pitanya lebih kecil. Elektron yang berada pada pita konduksi akan bereaksi dengan oksigen (O₂) membentuk radikal bebas superoksida (O₂⁻) sebagai reduktor, sedangkan *hole* yang ada pada pita valensi akan bereaksi dengan H₂O dan OH⁻ membentuk radikal bebas (•OH) sebagai oksidator. Oksidator dan reduktor tersebut akan mendegradasi zat warna tekstil RhB menjadi senyawa yang lebih sederhana yang mana proses degradasi terus berlangsung hingga akhirnya tersisa menjadi senyawa CO₂ dan H₂O sesuai pada Gambar 7.



Gambar 9. Efisiensi fotokatalis peubah konsentrasi RhB

Berdasarkan Gambar 10, efisiensi fotokatalis maksimum dari variasi waktu radiasi matahari diperoleh pada TiO₂ A sebesar 71,34% dengan waktu radiasi 150 menit dan efisiensi fotokatalis minimum diperoleh pada TiO₂ Mr sebesar 0,1% dengan waktu radiasi 30 menit serta dimana diberi perlakuan awal dengan konsentrasi larutan uji RhB 15 ppm dan 0,4% solid TiO₂. Konsentrasi larutan 15 ppm turun menjadi 4,3 ppm pada TiO₂ A

dengan waktu radiasi 150 menit dan hanya turun menjadi 14,99 ppm dengan waktu radiasi 30 menit. Hal ini disebabkan karena adanya peningkatan energi foton seiring dengan lamanya waktu radiasi matahari terhadap semikonduktor TiO₂. Meningkatnya energi foton, maka akan menghasilkan radikal bebas OH yang semakin banyak. Radikal OH ini akan mendegradasi larutan RhB menjadi senyawa CO₂ dan H₂O. Selain itu, semakin lama waktu penyinaran matahari semakin banyak pula ikatan rantai penyusun RhB tersebut putus, karena pada rantai RhB terdapat banyak gugus benzen yang mana membutuhkan energi yang lebih besar untuk memutuskannya, sehingga waktu yang diperlukan cukup lama.



Gambar 10. Efisiensi fotokatalis TiO₂ peubah waktu radiasi terhadap larutan uji RhB

KESIMPULAN

Berdasarkan percobaan dan hasil analisis pengaruh variabel persen solid TiO₂, konsentrasi larutan RhB dan waktu radiasi matahari, diperoleh beberapa kesimpulan yakni:

1. Laju degradasi RhB tertinggi terjadi pada TiO₂ A yang ditandai dengan nilai konstanta laju degradasi sebesar 0,0087/menit.
2. Pada peubah persen solid TiO₂, efisiensi fotokatalis maksimum pada larutan RhB diperoleh pada TiO₂ M sebesar 75,12% dengan menggunakan 0,4% solid TiO₂.
3. Pada peubah konsentrasi larutan RhB, efisiensi fotokatalis maksimum diperoleh pada TiO₂ A sebesar 82,81% dimana konsentrasi larutan dari 25 ppm turun menjadi 4,3 ppm.
4. Pada peubah waktu radiasi matahari, efisiensi fotokatalis maksimum diperoleh pada TiO₂ A sebesar 71,34% dengan lama waktu penyinaran 150 menit.

DAFTAR PUSTAKA

- Aprilia, N.I., Sumarni W., dan Susatyo, E.B. (2012). Sintesis Membran Padat Silika Abu Sekam Padi dan Aplikasinya Untuk Dekolorisasi Rhodamin B pada Limbah Cair. *Indo. J. Chem Sci*, 1(2), 164-165.
- Aristanti, Y., Supriyatna, Y.I., Masduki, N.P., and Soepriyanto, S. (2019). Effect of calcination temperature on the characteristics of TiO₂ synthesized from ilmenite and its applications for photocatalysis. *IOP Conference Series: Material Science and Engineering*, 478, 1-8.
- Fujishima, A., & Honda, K. (1972). Electrochemical Photolysis of Water at A Semiconductor Electrode. *Nature*, 238, 37-38.
- Gunlazuardi, J. (2011) : *Terapan Sehari-hari TiO₂ Fotokatalisis*, Universitas Indonesia, Depok.
- Ibach, H., and Luth, H. (2009). *Solid-State Physics An Introduction to Principles of Material Science* (4th Ed). Springer.
- Kim, K.D., Kim, S. H., Kim, T. H. (2005). Applying The Taguchi Method to The Optimization for the synthesis of TiO₂ nanoparticles by Hidrolisis of TEOT in Micelles. *Colloids and Surface A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 254, 99-105.
- Kittel, C. (2005). *Introduction to Solid State Physics* (8th Ed). John Wiley & Sons, Inc.
- Linsebigler, A.L., Lu, G., and Yates, J.T.Jr. (1995). Photocatalysis on TiO₂ Surfaces : Principles, Mechanisms, and Selected Results. *Chemical Reviews*, 95, 735-758.
- Nowotny, J. (2012). *Oxide Semiconductors for Solar Energy Conversion Titanium Dioxide*. CRC Press.
- Schubert, U., Hüsing, N. (2005). *Synthesis of Inorganic Materials* (2nd Revised and Updated Edition). Wiley-VCH.
- Seebauer, E.G., & Kratzer, M.C. (2009). *Charged Semiconductor Defect Structure, Thermodynamics and Diffusion, Engineering Materials and Processes*. Springer.
- Sing, K.S.W., Everett, D.H., Haul, R.A.W., Moscou, L., Pierotti, R.A., Rouquerol, J., Siemieniowska, T. (1985). Reporting Physisorption Data for Gas/Solid Systems with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity. *Pure & Appl. Chem*, 57(4), 603-619.
- Slamet. (2008). *Fotokatalis, Bahan Kuliah Kekhususan*. Universitas Indonesia, Depok.
- Stockle. (2014). *Safety Data Sheet Rhodamine B (C.I. 45170)*. Darmstadt: PanReac AppliChem. Germany.

Y. Yang, Y. Guo, C. Hu, C. Jiang, E. Wang. (2003). Synergistic Effect of Keggin-type $[X^{n+}W_{11}O_{39}]^{(12-n)-}$ and TiO_2 in Macroporous Hybrid Materials $[X^{n+}W_{11}O_{39}]^{(12-n)-}TiO_2$ for The Photocatalytic Degradation of Textile Dyes [Review]. *Journal Material Chemical*, 13, 1686-1694.