

**DEGRADASI FOTOKATALITIK ZAT WARNA *REMAZOL RED RB 133*  
DALAM SISTEM TiO<sub>2</sub> SUSPENSI**

**NATALIA GUNADI**

**0304030359**



**UNIVERSITAS INDONESIA**

**FAKULTAS MATEMATIKA DAN ILMU PENGETAHUAN ALAM**

**DEPARTEMEN KIMIA**

**DEPOK**

**2008**

**DEGRADASI FOTOKATALITIK ZAT WARNA *REMAZOL RED RB 133*  
DALAM SISTEM TIO<sub>2</sub> SUSPENSI**

**Skripsi diajukan sebagai salah satu syarat  
untuk memperoleh gelar Sarjana Sains**

**Oleh:**

**NATALIA GUNADI**

**0304030359**



**DEPOK**

**2008**

SKRIPSI : DEGRADASI FOTOKATALITIK ZAT WARNA *REMAZOL RED*  
*RB 133* DALAM SISTEM TIO<sub>2</sub> SUSPENSI

NAMA : NATALIA GUNADI

NPM : 0304030359

SKRIPSI INI TELAH DIPERIKSA DAN DISETUJUI

DEPOK, JULI 2008

Dr. YOKI YULIZAR  
PEMBIMBING I

Dr. RIDLA BAKRI, M.Phil.  
PEMBIMBING II

Tanggal lulus Ujian Sidang Sarjana :

Penguji I :

Penguji II :

Penguji III :

## ABSTRAK

Fotokatalisis dengan  $\text{TiO}_2$ -UV dapat digunakan untuk menurunkan kadar limbah zat warna dalam suatu badan air. Pada penelitian ini dilakukan degradasi fotokatalitik zat warna *Remazol Red RB 133* dalam sistem  $\text{TiO}_2$  suspensi. Uji degradasi dilakukan pada kondisi kontrol, fotolisis, katalisis, dan fotokatalisis untuk mengetahui pengaruh kondisi reaksi terhadap proses degradasi. Sedangkan pengukuran lainnya dilakukan dengan memvariasikan jumlah  $\text{TiO}_2$ , waktu irradiasi, pH dan konsentrasi larutan zat warna. Hasil maksimal diperoleh saat kondisi fotokatalisis menggunakan 200 mg  $\text{TiO}_2$ ; pH 3,13; waktu irradiasi selama 120 menit dan konsentrasi larutan zat warna sebesar  $2,52 \times 10^{-5}$  M dengan persentase degradasi mencapai 100%. Persentase penurunan COD mencapai 10,95% untuk degradasi fotokatalitik pada pH 6,90. Kinetika reaksi fotodegradasi ditentukan dengan metode orde satu, Langmuir-Hinshelwood (L-H), dan *initial rate*.

Kata kunci: Fotokatalisis;  $\text{TiO}_2$ ; *Remazol Red RB 133*

xvi + 105 hlm.; gbr.; tab.; lamp.

Bibliografi: 29 (1994-2005)

## KATA PENGANTAR

Puji syukur kepada Tuhan Yesus atas segala berkat, kasih, anugerah serta penyertaan-Nya yang tidak pernah berkesudahan di dalam kehidupan penulis. Syukur karena Dia-lah yang memberikan ketegaran dan kesabaran bagi penulis dari awal penelitian hingga tersusunnya skripsi ini.

Adapun skripsi yang berjudul *Degradasi Fotokatalitik Zat Warna Remazol Red RB 133 dalam sistem TiO<sub>2</sub> Suspensi* ini disusun sebagai salah satu syarat untuk memperoleh gelar sarjana sains.

Pada kesempatan ini, penulis mengucapkan terima kasih yang sebesar-besarnya kepada orang-orang yang begitu penting dan berharga dalam kehidupan penulis. Untuk Papa dan Mama, terima kasih karena telah melahirkan dan membesarkanku dengan penuh kasih sayang, terima kasih karena telah memberikan kepercayaan dan kebebasan bagiku untuk menjalani kehidupan ini, terima kasih karena tanpa kalian, aku tidak akan ada seperti aku ada sekarang. *For my lovely siblings*, Ce Wieta yang *bawel* tapi baik hati, Ko Randy yang *jutek* tapi selalu bisa diandalkan, dan Fenny si mochan ndut yang *nyebelin* tapi *ngangenin*, terima kasih karena telah menceriakan hari-hariku. Skripsi ini ku persembahkan untuk kalian keluargaku.

Penulis juga mengucapkan terima kasih yang sebesar-besarnya kepada:

1. Bapak Dr. Yoki Yulizar selaku pembimbing I dan Bapak Dr. Ridla Bakri, M.Phil. selaku pembimbing II yang dengan sabar membimbing dan memberikan waktu, tenaga, pikiran, perhatian dan semangat kepada penulis dari awal penelitian hingga tersusunnya skripsi ini.
2. Bapak Dr. Jarnuzi Gunlazuardi, Ibu Dr. Ivandini Tribidasari A., dan Bapak Drs. Riswiyanto, M.Si. selaku dosen penguji atas kritik dan masukan yang berarti terhadap skripsi ini.
3. Ibu Dra. Sri Handayani, M.Biomed. selaku pembimbing akademis, Ibu Ir. Widyastuti S., M.Si. selaku Koordinator Pendidikan, Ibu Dra. Tresye Utari, M.Si. selaku Koordinator Penelitian, Ibu Dr. Widajanti Wibowo selaku Kepala KBI Kimia Fisik, dan seluruh staf pengajar Departemen Kimia UI yang telah memberikan ilmu pengetahuan kepada penulis.
4. Ibu Dra. Susilowati selaku Manajer Laboratorium, Bapak Drs. Sunardi selaku Manajer Instrumentasi, dan Bapak Drs. Hedi Surahman selaku Bagian Gudang dan Perlengkapan.
5. Pak Soleh yang telah membantu memperbaiki reaktor fotokatalisis, Pak Marji dan Pak Edi atas bantuannya dalam urusan administrasi, Pak Tris, Mba Indri, Mba Ati, Mba Ina, Mba Cucu, Pak Kiri, Pak Amin serta seluruh karyawan dan karyawan Departemen Kimia FMIPA UI.
6. Sahabatku selama di Kimia, Lany Wijaya, terima kasih karena telah membuat momen perkuliahanku jauh dari kebosanan. Semoga suka dan duka yang telah kita lewati bersama semakin mempererat persahabatan kita. Tidak terasa 4 tahun sebentar lagi berlalu, dan

inilah saatnya, Lan!Masuk bersama, keluar juga harus bersama.

Semangat!..

7. Mirah, Vera, Vero, Setep, Yuni, Resti, Winny, Novi, Erwin, Yoyok, Adrianus atas perhatian, semangat, dan doa bagiku.
8. Kurnia, Janti, Vero, Adine, Ratih, Hamim, Bernat, Calvin, Alex, Ruth, Visti, Tina, Opik, Ratna, Nur, Hanum, Tya, Qq, Ima, Niezha, Wakhid dan teman-teman 2004 lainnya atas kebersamaannya selama ini.
9. Senior-senior di Kimia: K'Irwan (sosok yang selalu membuatku teringat akan Pulau Belitungku tercinta dan telah banyak membantuku selama berkuliah di Kimia UI); K'Qq, K'Phine dan K'Minto atas jurnal-jurnal dan bantuannya dari awal penelitian hingga tersusunnya skripsi ini; K'Dina, K'Vena, K'Santi, dan K'Isti atas pertemanan dan keceriaan yang dibagi selama proses penelitian.
10. Bapak dan Ibu Pudjo beserta keluarga atas kamar kos yang begitu nyaman untuk ditinggali dan rasa kekeluargaan yang begitu dalam sehingga membuatku tidak pernah merasa sendiri selama berkuliah di Depok.
11. Semua warga Belitung, pulau tempat aku dilahirkan dan dibesarkan. Skripsi ini tak luput dari banyak kekurangan, akan tetapi semoga skripsi ini dapat bermanfaat bagi para pembaca sekalian.

Penulis

2008

## DAFTAR ISI

KATA PENGANTAR .....	i
ABSTRAK .....	iv
DAFTAR ISI .....	vi
DAFTAR GAMBAR .....	x
DAFTAR TABEL .....	xiv
DAFTAR LAMPIRAN .....	xvi
BAB I. PENDAHULUAN .....	1
1.1. Latar Belakang .....	1
1.2. Hipotesa .....	4
1.3. Tujuan Penelitian.....	4
BAB II. TINJAUAN PUSTAKA .....	7
2.1. Zat warna .....	7
2.1.1. Zat Warna <i>Remazol Red RB 133</i> .....	11
2.1.2. Mekanisme Degradasi Fotokatalitik Zat Warna Azo ....	12
2.1.3. Proses Timbulnya Warna.....	13
2.2. Semikonduktor.....	14
2.2.1. Semikonduktor Titanium Dioksida .....	19
2.3. Fotokatalisis .....	22
2.3.1. Fotokatalisis Heterogen .....	23
2.3.2. Mekanisme Fotokatalisis Semikonduktor TiO <sub>2</sub> .....	24
2.4. Pengembangan Reaktor Fotokatalisis Heterogen .....	27



2.5. Chemical Oxygen Demand (COD).....	28
2.6. Spektrofotometri UltraViolet- Visible (UV-Vis) .....	30
BAB III. PERCOBAAN .....	35
3.1. Bahan dan Peralatan .....	35
3.1.1. Bahan.....	35
3.1.2. Peralatan.....	36
3.2. Prosedur Kerja .....	36
3.2.1. Diagram Alir Prosedur Kerja.....	36
3.2.2. Preparasi Larutan Zat Warna <i>Remazol</i> .....	37
3.2.2.1 Penentuan Panjang Gelombang Maksimum	
<i>Remazol</i> .....	37
3.2.2.2. Penentuan Absorptivitas Molar <i>Remazol</i> .....	37
3.2.3. Variasi Kondisi Reaksi.....	38
3.2.4. Parameter Pengukuran .....	39
3.2.4.1. Variasi Jumlah TiO <sub>2</sub> .....	39
3.2.4.2. Variasi Waktu Irradiasi .....	39
3.2.4.3. Variasi pH .....	39
3.2.4.4. Variasi Konsentrasi Larutan Zat Warna	
<i>Remazol</i> .....	40
3.2.3. Uji COD .....	40
BAB IV. HASIL DAN PEMBAHASAN .....	43
4.1. Larutan Zat Warna <i>Remazol</i> .....	43
4.1.1. Penentuan Panjang Gelombang Maksimum .....	43

4.1.2. Penentuan Absorptivitas Molar .....	44
4.2. Pengaruh Kondisi Reaksi .....	46
4.3. Parameter yang Mempengaruhi Proses Degradasi.....	55
4.3.1. Pengaruh Jumlah TiO <sub>2</sub> .....	55
4.3.2. Pengaruh Waktu Irradiasi .....	59
4.3.3. Pengaruh pH .....	62
4.3.4. Pengaruh Konsentrasi Larutan Zat Warna <i>Remazol</i> ...	67
4.4. Penentuan Nilai Tetapan Laju Degradasi .....	70
4.4.1. Metode Orde Satu .....	70
4.4.2. Metode Langmuir-Hinshelwood .....	72
4.4.3. Metode Laju Reaksi Awal ( <i>Initial Rate</i> ) .....	75
4.5. Penentuan COD .....	78
BAB V. KESIMPULAN DAN SARAN.....	83
5.1. Kesimpulan.....	83
5.2. Saran.....	84
DAFTAR PUSTAKA.....	85
LAMPIRAN.....	89

## DAFTAR GAMBAR

2.1.	Struktur molekul <i>Remazol</i> .....	11
2.2	Mekanisme degradasi fotokatalitik zat warna azo .....	12
2.3.	Pengisian pita oleh elektron .....	14
2.4.	Konduktivitas listrik dari beberapa material .....	15
2.5.	Lompatan elektron dalam semikonduktor.....	16
2.6.	Semikonduktor tipe-n.....	17
2.7.	Semikonduktor tipe-p.....	17
2.8.	Energi celah dari berbagai macam semikonduktor dalam larutan elektrolit pada pH = 1 serta potensial redoks relatif terhadap potensial hidrogen Nernst.....	18
2.9.	Struktur TiO <sub>2</sub> (a) rutil, (b) anatase, (c) brookite.....	19
2.10.	Struktur dari TiO <sub>2</sub> jenis rutil dan anatase .....	20
2.11.	Diagram energi TiO <sub>2</sub> dan hubungannya dengan potensial redoks..	21
2.12.	Tahapan reaksi fotokatalisis heterogen .....	23
2.13.	Tahapan mekanisme fotokatalisis semikonduktor TiO <sub>2</sub> .....	26
2.14.	Transisi elektron dalam sebuah molekul .....	30
2.15.	Skema jalannya sinar pada spektrofotometer UV-Vis cahaya tunggal ( <i>single beam UV-Vis spectrophotometer</i> ).....	33
2.16.	Skema jalannya sinar pada spektrofotometer UV-Vis cahaya ganda ( <i>double beam UV-Vis spectrophotometer</i> ) .....	33
4.1.	Spektrum absorpsi larutan zat warna <i>Remazol</i> 2,5x10 <sup>-5</sup> M.....	59

4.2.	Spektra absorpsi larutan zat warna <i>Remazol</i> dengan variasi konsentrasi .....	45
4.3.	Grafik pengaluran absorbansi terhadap variasi konsentrasi larutan zat warna <i>Remazol</i> pada panjang gelombang maksimum (518 nm) .....	46
4.4.	Spektra absorpsi larutan zat warna <i>Remazol</i> $2,52 \times 10^{-5}$ M selama 120 menit pada kondisi kontrol .....	47
4.5.	Spektra absorpsi larutan zat warna <i>Remazol</i> $2,52 \times 10^{-5}$ M selama 120 menit pada kondisi fotolisis .....	48
4.6.	Spektra absorpsi larutan zat warna <i>Remazol</i> $2,52 \times 10^{-5}$ M selama 120 menit pada kondisi katalisis .....	49
4.7.	Spektra absorpsi larutan zat warna <i>Remazol</i> $2,52 \times 10^{-5}$ M selama 120 menit pada kondisi fotokatalisis .....	50
4.8.	Warna larutan zat warna <i>Remazol</i> seiring dengan bertambahnya waktu irradiasi pada kondisi fotokatalisis .....	51
4.9.	Kurva penurunan konsentrasi larutan zat warna <i>Remazol</i> $2,52 \times 10^{-5}$ M pada berbagai kondisi terhadap waktu .....	52
4.10.	Kurva persentase degradasi larutan zat warna <i>Remazol</i> $2,52 \times 10^{-5}$ M pada berbagai kondisi terhadap waktu .....	54
4.11.	Spektra absorpsi larutan zat warna <i>Remazol</i> pada berbagai variasi jumlah $\text{TiO}_2$ : $C_0 = 2,52 \times 10^{-5}$ M; waktu irradiasi = 3 jam .....	56
4.12.	Kurva penurunan konsentrasi larutan zat warna <i>Remazol</i> pada berbagai variasi jumlah $\text{TiO}_2$ : $C_0 = 2,52 \times 10^{-5}$ M; waktu irradiasi = 3 jam .....	57

4.13.	Kurva persentase degradasi larutan zat warna <i>Remazol</i> pada berbagai variasi jumlah $\text{TiO}_2$ : $C_0 = 2,52 \times 10^{-5}$ M; waktu irradiasi = 3 jam.....	58
4.14.	Spektra absorpsi larutan zat warna <i>Remazol</i> pada berbagai variasi waktu irradiasi: $C_0 = 2,52 \times 10^{-5}$ M; $\text{TiO}_2 = 200$ mg.....	59
4.15.	Kurva penurunan konsentrasi larutan zat warna <i>Remazol</i> pada berbagai variasi waktu irradiasi: $C_0 = 2,52 \times 10^{-5}$ M; $\text{TiO}_2 = 200$ mg.	60
4.16.	Kurva persentase degradasi larutan zat warna <i>Remazol</i> pada berbagai variasi waktu irradiasi: $C_0 = 2,52 \times 10^{-5}$ M; $\text{TiO}_2 = 200$ mg.	61
4.17.	Spektra absorpsi larutan zat warna <i>Remazol</i> $2,52 \times 10^{-5}$ M sebelum irradiasi pada berbagai variasi pH .....	62
4.18.	Warna larutan <i>Remazol</i> pada pH 6,90 dan 10,92.....	63
4.19.	Warna larutan zat warna <i>Remazol</i> sebelum (a) dan sesudah irradiasi (b); $C_0 = 2,52 \times 10^{-5}$ M; $\text{TiO}_2 = 200$ mg, waktu irradiasi = 120 menit.....	64
4.20.	Kurva persentase degradasi larutan zat warna <i>Remazol</i> pada berbagai variasi pH: $C_0 = 2,52 \times 10^{-5}$ M; $\text{TiO}_2 = 200$ mg, waktu irradiasi = 120 menit .....	65
4.21.	Warna larutan zat warna <i>Remazol</i> sebelum (a) dan sesudah irradiasi (b): $\text{TiO}_2 = 200$ mg, waktu irradiasi = 120 menit, pH $\approx 3$ ...	67
4.22.	Kurva persentase degradasi larutan zat warna <i>Remazol</i> pada berbagai variasi konsentrasi: $\text{TiO}_2 = 200$ mg, waktu irradiasi = 120 menit, pH $\approx 3$ .....	69

4.23.	Hubungan linear antara konsentrasi dengan waktu pada kondisi fotokatalisis: $C_0 = 2,52 \times 10^{-6}$ M, $pH \approx 3$ , $TiO_2 = 200$ mg, waktu irradiasi = 120 menit.....	76
4.24.	Hubungan linear antara laju degradasi awal ( $r_d^0$ ) dengan konsentrasi larutan awal pada kondisi fotokatalisis $TiO_2$ .....	78
4.25.	Kurva kalibrasi standar untuk penentuan COD.....	79
4.26.	Kurva penurunan nilai COD larutan zat warna <i>Remazol</i> terhadap waktu.....	80
4.27.	Kurva persentase penurunan COD larutan zat warna <i>Remazol</i> terhadap waktu.....	80
4.28.	Kurva gabungan persentase degradasi dan penurunan COD terhadap waktu irradiasi.....	81

## DAFTAR TABEL

2.1.	Macam-macam gugus kromofor.....	7
2.2.	Spektrum cahaya tampak dan warna-warna komplementer .....	14
2.3.	Perbandingan sifat fisik rutil dan anatase.....	20
4.1.	pH larutan zat warna <i>Remazol</i> seiring dengan bertambahnya waktu irradiasi pada kondisi fotokatalisis.....	52
4.2.	Nilai persentase degradasi larutan zat warna <i>Remazol</i> pada berbagai variasi pH .....	65
4.3.	Nilai persentase degradasi larutan zat warna <i>Remazol</i> pada berbagai variasi konsentrasi .....	69
4.4.	Nilai tetapan laju degradasi untuk setiap variasi konsentrasi larutan zat warna <i>Remazol</i> menggunakan metode orde satu .....	71
4.5.	Nilai tetapan laju degradasi untuk setiap variasi konsentrasi larutan zat warna <i>Remazol</i> menggunakan metode orde satu dan Langmuir- Hinshelwood.....	74
4.6.	Nilai laju degradasi awal ( $r_d^0$ ) untuk setiap variasi konsentrasi awal larutan zat warna <i>Remazol</i> .....	77

## DAFTAR LAMPIRAN

1.	Diagram alir prosedur kerja .....	89
2.	Spektra absorpsi UV-Vis larutan zat warna <i>Remazol</i> sebelum dan sesudah irradiasi pada berbagai variasi pH .....	90
3.	Spektra absorpsi UV-Vis larutan zat warna <i>Remazol</i> sebelum dan sesudah irradiasi pada berbagai variasi konsentrasi.....	93
4.	Warna larutan zat warna <i>Remazol</i> setiap selang waktu irradiasi tertentu pada berbagai variasi konsentrasi.....	96
5.	Penentuan nilai tetapan laju reaksi untuk setiap variasi konsentrasi larutan zat warna <i>Remazol</i> dengan metode orde satu pada kondisi fotokatalisis .....	98
6.	Penentuan nilai tetapan laju reaksi untuk setiap variasi konsentrasi larutan zat warna <i>Remazol</i> dengan metode Langmuir-Hinshelwood pada kondisi fotokatalisis .....	101
7.	Kotak reaktor fotokatalisis .....	104
8.	<i>COD Digester Block</i> .....	105



# BAB I

## PENDAHULUAN

### 1.1. Latar Belakang

Dalam beberapa dekade terakhir ini, tak dapat disangkal, sektor industri telah berkembang dengan sangat pesat. Tentu saja ini merupakan hal yang menggembirakan karena industri itu sendiri dibangun untuk mempermudah manusia dalam menjalani berbagai aspek kehidupannya. Namun, amat disayangkan, perkembangan industri ini tidak diiringi dengan peningkatan kepedulian terhadap lingkungan. Hal ini dapat dilihat dari banyaknya pencemaran yang timbul akibat pembuangan limbah industri ke lingkungan.

Salah satu limbah industri yang menjadi kontributor utama penyebab pencemaran air adalah limbah zat warna yang dihasilkan dari proses pencelupan pada suatu industri tekstil. Limbah zat warna seperti *Remazol Red RB 133* (selanjutnya disebut sebagai *Remazol*) merupakan polutan organik yang sulit didegradasi oleh alam sehingga apabila dibuang ke badan air akan merusak estetika dan meracuni biota air di dalam badan air tersebut.<sup>1</sup> Hal ini dikarenakan berkurangnya oksigen yang dihasilkan selama proses fotosintesis akibat terhalangnya sinar matahari untuk masuk ke dalam badan air akibat keberadaan limbah zat warna. *Remazol* juga merupakan zat warna azo yang bersifat karsinogenik.

Berbagai metode telah dilakukan untuk mengatasi masalah pencemaran air, diantaranya adalah dengan metode adsorpsi karbon aktif, biodegradasi dan oksidasi kimiawi. Metode adsorpsi karbon aktif dirasa kurang efektif karena hanya mengadsorpsi polutan tanpa disertai dengan proses dekomposisi polutan tersebut. Sama halnya dengan metode adsorpsi karbon aktif, metode biodegradasi dan oksidasi kimiawi juga dirasa kurang efektif untuk mengatasi masalah pencemaran air. Pada metode biodegradasi, proses biodegradasi berlangsung sangat lambat dan rumit dalam mengontrol suhu serta pH dimana mikroorganisme dapat hidup dan mendegradasi polutan secara optimal. Sedangkan pada metode oksidasi kimiawi, tidak semua zat organik dapat dimineralisasi.

*Metode Advanced Oxidation Processes (AOPs)* merupakan metode yang cukup efektif untuk mengatasi kekurangan metode-metode di atas. Melalui metode AOPs, dimungkinkan terjadinya mineralisasi sempurna polutan organik menjadi CO<sub>2</sub> (dan ion-ion halida jika polutan organik tersebut mengandung halogen) sehingga polutan organik yang tadinya *non-biodegradable* menjadi *biodegradable*.<sup>2</sup> Salah satu metode AOPs yang digunakan secara luas adalah metode fotokatalitik, dimana metode ini memanfaatkan energi yang berasal dari cahaya untuk mengaktifkan proses katalisis pada suatu permukaan semikonduktor sehingga dihasilkan radikal hidroksil yang akan mendegradasi polutan organik tersebut.

Semikonduktor merupakan suatu bahan yang mempunyai sifat di antara isolator dan konduktor, dengan nilai konduktivitas listrik ( $\sigma$ ) sebesar

$10^{-7}$ – $10^3$  ohm<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup>. Semikonduktor mempunyai pita valensi yang terisi penuh dan pita konduksi yang kosong, serta energi celah yang tidak terlalu besar (0,5-5,0 eV). Energi celah (*band gap energy*) semikonduktor yang tidak terlalu besar ini akan memungkinkan beberapa elektron untuk naik (melompat) melalui celah antara pita valensi yang terisi ke pita konduksi yang kosong menyebabkan terjadinya lubang positif (*hole*) pada pita valensi. Elektron-elektron dan *hole* inilah yang dapat menginisiasi reaksi redoks pada permukaan katalis semikonduktor.<sup>3</sup>

Semikonduktor yang banyak dipakai dalam proses katalisis adalah semikonduktor titanium dioksida (TiO<sub>2</sub>). Hal ini dikarenakan semikonduktor TiO<sub>2</sub> memiliki aktivitas fotokatalitik yang tinggi, tidak mengalami autodekomposisi oleh radiasi UV, tahan terhadap korosi, ramah lingkungan (tidak beracun), tidak mahal dan mudah diregenerasi.

Pada proses katalisis, ketika semikonduktor TiO<sub>2</sub> mengabsorpsi sinar UV sebesar atau lebih besar dari energi celah pita, maka akan terjadi pemisahan muatan atau fotoeksitasi dalam molekul TiO<sub>2</sub>. Elektron (e<sup>-</sup>) akan tereksitasi ke pita konduksi meninggalkan lubang positif (h<sup>+</sup>) pada pita valensi. Lubang positif yang terbentuk berinteraksi dengan air atau ion OH<sup>-</sup> menghasilkan radikal hidroksil (•OH). Radikal hidroksil ini merupakan spesi yang sangat reaktif menyerang molekul-molekul organik, dan dapat mendegradasinya menjadi CO<sub>2</sub> dan H<sub>2</sub>O (dan ion-ion halida, jika molekul organik mengandung halogen). Oksidasi terhadap molekul organik ini bersifat tidak selektif.<sup>4,5</sup>

Pada penelitian ini, akan dilakukan degradasi fotokatalitik zat warna *Remazol* dalam sistem  $\text{TiO}_2$  suspensi. Beberapa parameter seperti variasi kondisi (kontrol, fotolisis, katalisis, fotokatalisis), variasi jumlah  $\text{TiO}_2$ , variasi waktu irradiasi, variasi pH dan variasi konsentrasi zat warna dilakukan. Dari pengamatan dan data yang didapat akan dilakukan pengolahan dan analisis data untuk mendapatkan informasi berupa nilai tetapan laju reaksi. Sehingga dari hasil tersebut dapat dilihat seberapa cepat proses degradasi berlangsung (laju degradasi) dan kemampuan dari kondisi reaktor yang digunakan. Pendekatan ini diharapkan dapat berkontribusi dalam sains dan teknologi pengolahan air dan lingkungan.

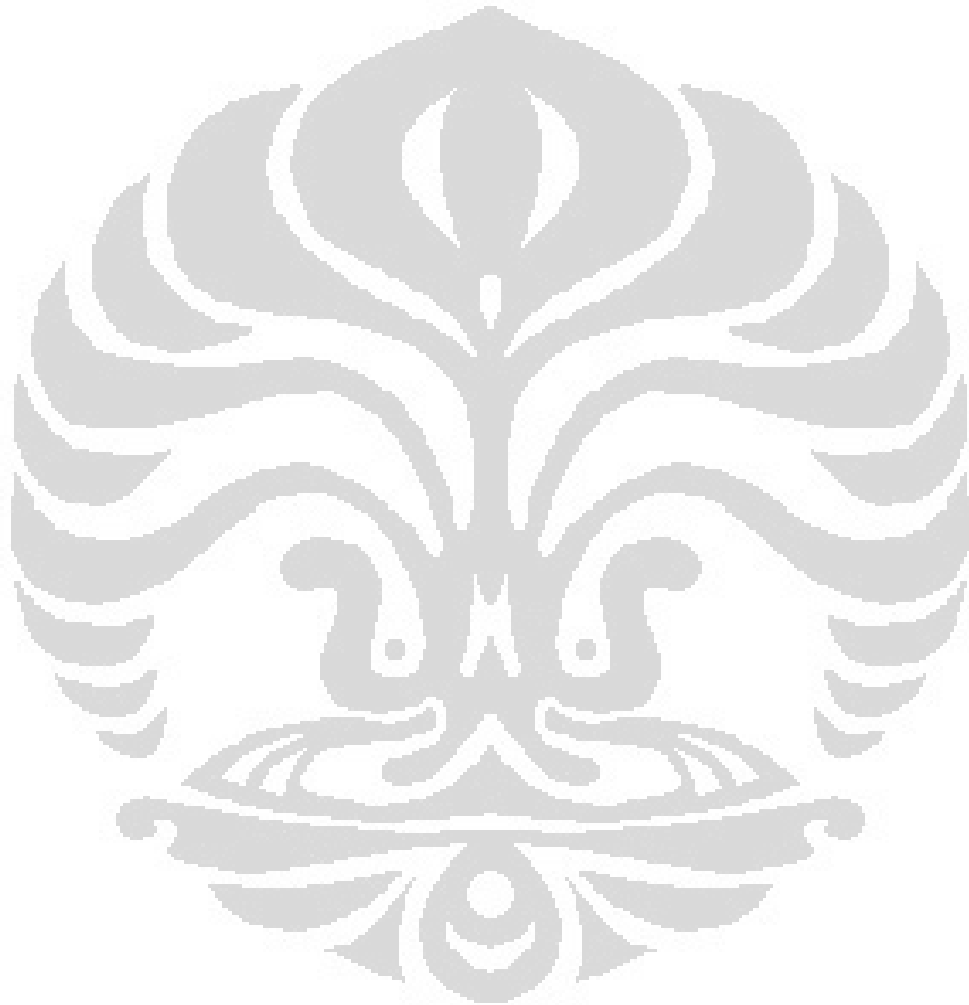
## 1.2. Hipotesa

- a. Transfer massa yang tidak terbatas dan luasnya permukaan spesifik karena  $\text{TiO}_2$  dibentuk dalam ukuran partikel yang sangat kecil (nanometer) dalam sistem  $\text{TiO}_2$  suspensi akan mempengaruhi kecepatan proses degradasi.
- b. Jumlah  $\text{TiO}_2$ , waktu irradiasi, pH dan konsentrasi larutan zat warna *Remazol* akan mempengaruhi efisiensi proses degradasi.

## 1.3. Tujuan Penelitian

- a. Mempelajari proses degradasi zat warna *Remazol* dalam sistem  $\text{TiO}_2$  suspensi.

- b. Mempelajari pengaruh variasi kondisi (kontrol, fotolisis, katalisis, fotokatalisis), variasi jumlah  $\text{TiO}_2$ , variasi waktu irradiasi, variasi pH dan variasi konsentrasi larutan zat warna terhadap proses degradasi.
- c. Mempelajari kinetika reaksi fotodegradasi.



## BAB II

### TINJAUAN PUSTAKA

#### 2.1. Zat Warna

Pada umumnya, zat warna mempunyai struktur kimia aromatik yang sederhana hingga kompleks, dilengkapi dengan gugus-gugus yang dapat memberikan sifat-sifat tertentu pada zat warna tersebut, seperti kemampuan bereaksi dengan serat (daya ikat), daya larut, intensitas warna, dan tahan luntur.<sup>6</sup>

Suatu senyawa organik yang tidak berwarna dapat menjadi berwarna dengan adanya gugus tertentu yang dikenal sebagai gugus kromofor.

**Tabel 2.1.** Macam-macam gugus kromofor

Gugus	Struktur Molekul
Azo	-N=N-
Nitroso	-NO
Nitro	-NO <sub>2</sub>
Karbonil	-C=O
Etilena	-C=C-
Asetilena	-C≡C-

Molekul dengan sistem ikatan rangkap terkonyugasi dan mengandung gugus kromofor, tetapi bukan merupakan suatu zat warna disebut dengan

gugus kromogen. Kromogen dapat menjadi zat warna jika ditambahkan dengan suatu gugus lain, dimana gugus lain tersebut dapat membantu terjadinya pelarutan dan daya ikat terhadap serat yang diwarnainya. Gugus lain ini dikenal sebagai gugus ausokrom. Gugus ausokrom dibagi menjadi dua golongan, yaitu:

Gugus anion:  $-\text{SO}_3\text{H}$ ,  $-\text{OH}$ ,  $-\text{COOH}$ ,  $-\text{OR}$

Gugus kation:  $-\text{NH}_2$ ,  $-\text{NHR}$ ,  $-\text{NR}_2$

Zat warna dapat digolongkan menurut:

- i. Sumber diperolehnya, yaitu:
  - a. Zat warna alam, merupakan zat warna yang diperoleh dari alam.  
Contoh: *Tyrian Purple* dan *Alizarin*.
  - b. Zat warna sintetik, merupakan zat warna yang disintesis oleh manusia. Contoh: *Chloranil*.
- ii. Van Croft, berdasarkan pemakaiannya, yaitu:
  - a. Zat warna substantif, merupakan zat warna yang langsung dapat mewarnai serat. Contoh: *Diazamine Scarlet B*.
  - b. Zat warna ajektif, merupakan zat warna yang memerlukan zat-zat tambahan supaya dapat mewarnai serat. Contoh: *Xylene Blue VS*.
- iii. Hennek, berdasarkan warna yang ditimbulkannya, yaitu:
  - a. Zat warna monogetik, merupakan zat warna yang memberikan hanya satu warna. Contoh: *Methyl Orange*.
  - b. Zat warna poligenetik, merupakan zat warna yang dapat memberikan beberapa jenis warna. Contoh: *Alizarin*.

iv. Sifat-sifat kelarutannya, yaitu:

a. Zat warna yang larut dalam air

Ciri khas zat warna ini yaitu akan terciptanya satu atau lebih gugus pembentuk garam. Zat warna yang larut dalam air ini terbagi menjadi:

- Zat warna anionik, dimana gugus pembentuk garamnya merupakan gugus asam sulfonat. Contoh: zat warna asam (*Acid Orange 7*), zat warna *direct* (*Direct Red 81*), dan zat warna reaktif (*Remazol Red RB 133*).
- Zat warna kationik, dimana gugus pembentuk garam merupakan garam ammonium. Contoh: zat warna basa (*Malachite Green*).

b. Zat warna yang tidak larut dalam air

Ciri khas zat warna ini yaitu tidak terdapat gugus pembentuk garam. Contoh: zat warna mordan (*Eriochrome Black T*), zat warna sulfur (*Immedial Yellow GG*), dan zat warna vat (*Indigo Blue*).

v. *Colour index*, yaitu:<sup>7</sup>

a. Berdasarkan struktur molekul zat warna (perbedaan gugus kromofor). Contoh: zat warna azo, zat warna nitroso, zat warna nitro.

b. Berdasarkan aplikasinya pada bahan.

Contoh:



- Zat warna basa atau kationik (*basic or cationic dye*)  
Zat warna ini merupakan suatu garam organik basa yang berwarna. Bagian yang bertanggung jawab menghasilkan warna bermuatan positif dan membentuk ikatan ionik dengan gugus asam dari serat protein, akrilat, nilon, dan serat poliester.
- Zat warna asam atau anionik (*acid or anionic dye*)  
Zat warna ini merupakan suatu garam natrium dari asam-asam organik, misalnya asam sulfat atau asam karboksilat. Bagian yang bertanggung jawab untuk menghasilkan warna bermuatan negatif dan membentuk ikatan ionik dengan gugus basa nitrogen dari serat nilon dan protein.
- Zat warna reaktif (*reactive dye*)  
Zat warna reaktif berbeda dengan zat warna lainnya karena zat warna ini membentuk ikatan kovalen dengan serat. Kebanyakan zat warna ini digunakan untuk serat selulosa, tetapi dapat juga digunakan untuk serat dari nilon atau protein.
- Zat warna langsung atau substantif (*direct or substantive dye*)  
Zat warna ini mempunyai daya serap langsung terhadap selulosa, mudah diaplikasikan, mempunyai jangkauan warna yang luas serta tahan luntur.
- Zat warna mordan (*mordant dye*)  
Zat warna ini terdiri dari beberapa zat warna alam dan zat warna sintetik yang tidak memiliki afinitas untuk berikatan

langsung dengan serat kain. Zat warna ini dapat membentuk kompleks kelat dengan ion logam seperti  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ , dan  $\text{Fe}^{3+}$ .

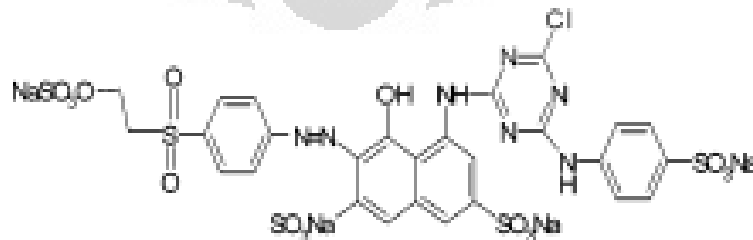
- Zat warna bejana (*vat dye*)

Zat warna ini umumnya tidak larut dalam air, hanya larut dalam keadaan tereduksi (bebas dari oksigen). Untuk memudahkan penggunaannya, zat warna bejana telah dikembangkan menjadi zat warna yang larut dengan cara mengubah strukturnya menjadi garam natrium dari ester asam sulfat. Biasanya zat warna ini digunakan untuk serat selulosa.

### 2.1.1. Zat Warna *Remazol Red RB 133*

*Remazol Red RB 133* merupakan zat warna reaktif yang mengandung gugus kromofor azo. *Remazol Red RB 133* mempunyai rumus molekul  $\text{C}_{27}\text{H}_{18}\text{O}_{16}\text{N}_7\text{S}_5\text{Na}_4\text{Cl}$  dengan berat molekul 984,2 g/mol, dan kelarutan dalam air 70 g/L pada suhu 293 K.<sup>8</sup>

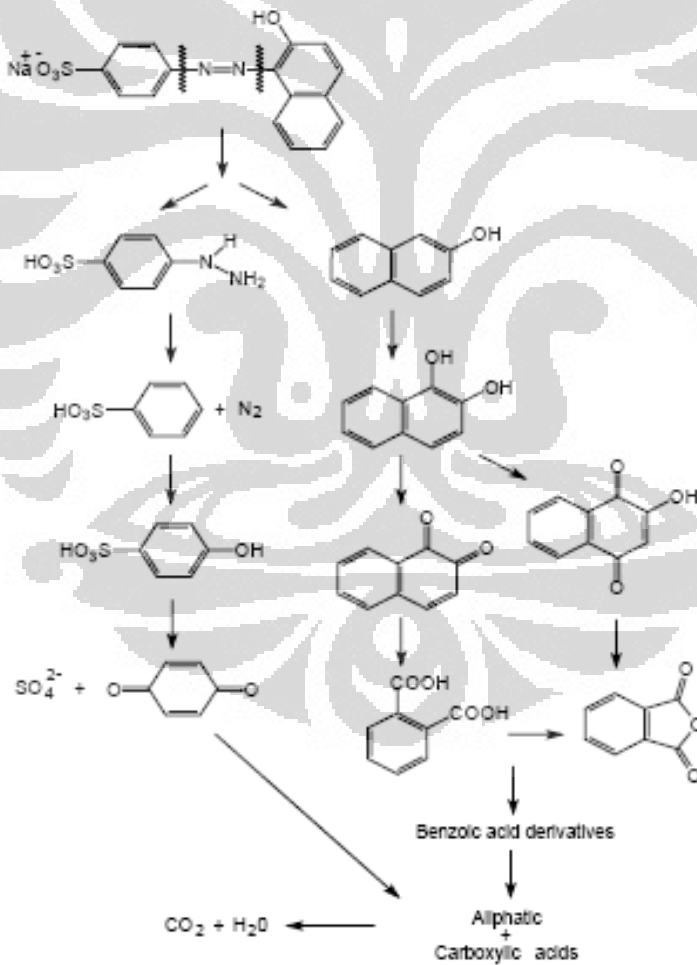
*Remazol Red RB 133* banyak diaplikasikan pada pewarnaan bahan katun.<sup>9</sup>



**Gambar 2.1.** Struktur molekul *Remazol Red RB 133*.<sup>8</sup>

### 2.1.2. Mekanisme Degradasi Fotokatalitik Zat Warna Azo

Zat warna azo pada proses degradasi fotokatalitik mengalami oksidasi membentuk suatu senyawa organik intermediet sebelum akhirnya teroksidasi lebih lanjut membentuk  $\text{CO}_2$  dan  $\text{H}_2\text{O}$ . *Acid Orange 7* (AO7) digunakan sebagai model untuk mempelajari proses degradasi fotokatalitik zat warna azo. Berdasarkan identifikasi senyawa organik intermedietnya, mekanisme degradasi fotokatalitik zat warna azo diperkirakan adalah sebagai berikut:<sup>10</sup>



**Gambar 2.2.** Mekanisme degradasi fotokatalitik zat warna azo.<sup>10</sup>

### 2.1.3. Proses Timbulnya Warna

Warna dapat terlihat jika suatu zat mengabsorpsi cahaya tampak pada panjang gelombang 400-750 nm dan diterima oleh retina mata. Warna yang terlihat oleh retina bukanlah warna yang diserap tetapi warna komplementer yang dipantulkan. Spektrum cahaya tampak dan warna-warna komplementernya dapat dilihat pada Tabel 2.2.

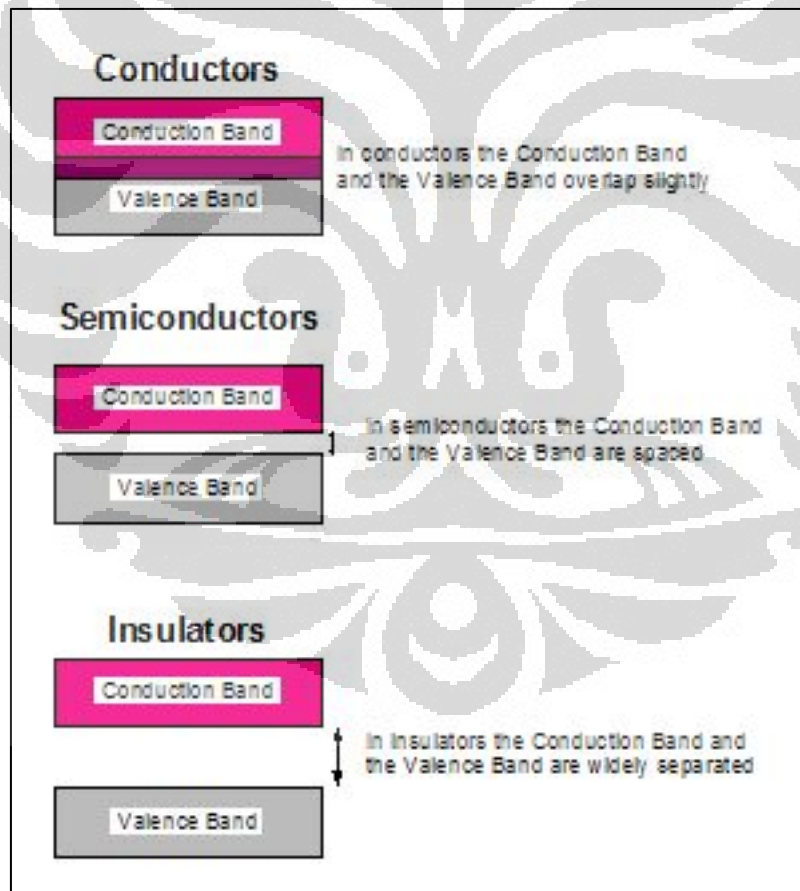
Suatu senyawa organik dengan sistem ikatan rangkap terkonyugasi dapat menyerap warna pada panjang gelombang tertentu karena adanya transisi elektron  $\pi \rightarrow \pi^*$  dan atau  $n \rightarrow \pi^*$ .<sup>11</sup>

**Tabel 2.2.** Spektrum cahaya tampak dan warna-warna komplementer

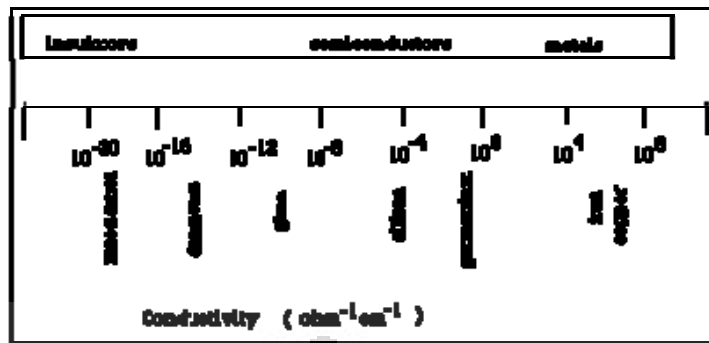
Panjang gelombang (nm)	Warna diabsorpsi	Warna komplementer
400-435	Violet	Kuning-hijau
435-480	Biru	Kuning
480-490	Hijau-biru	Oranye
490-500	Biru-hijau	Merah
500-560	Hijau	Ungu
560-580	Kuning-hijau	Violet
580-595	Kuning	Biru
595-610	Oranye	Hijau-biru
610-750	Merah	Biru-hijau

## 2.2. Semikonduktor

Material umumnya dibedakan menjadi tiga kelompok, yaitu konduktor, isolator, dan semikonduktor. Pengelompokan ini dibuat berdasarkan perbedaan nilai konduktivitas listrik ( $\sigma$ ), struktur pita (pita valensi terisi penuh atau terisi sebagian), serta besarnya energi celah (*band gap energy*) antara pita valensi dan pita konduksi.<sup>12</sup> Untuk lebih jelasnya, dapat dilihat pada Gambar 2.3. dan 2.4. berikut:



**Gambar 2.3.** Pengisian pita oleh elektron.<sup>12</sup>

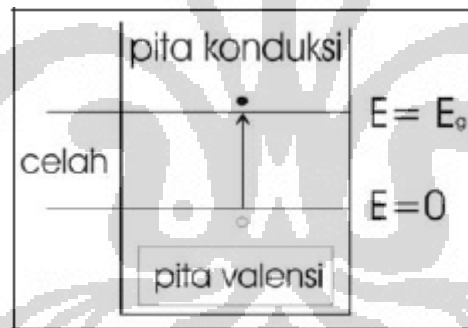


Gambar 2.4. Konduktivitas listrik dari beberapa material.<sup>3</sup>

Ketiga pengelompokan tersebut dapat diuraikan sebagai berikut:

- Konduktor, merupakan suatu bahan yang dapat dengan mudah menghantarkan arus listrik, dengan nilai konduktivitas listrik ( $\sigma$ ) sebesar  $10^4$ – $10^6$   $\text{ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}$ . Konduktor mempunyai pita valensi yang terisi sebagian oleh elektron dan pita konduksi yang kosong, serta energi celah yang berhimpit (*overlap*).
- Isolator, merupakan suatu bahan dengan daya hantar listrik yang sangat lemah atau tidak ada sama sekali, dengan nilai konduktivitas listrik ( $\sigma$ )  $10^{-18}$ – $10^{-8}$   $\text{ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}$ . Isolator mempunyai pita valensi yang terisi penuh oleh elektron dan pita konduksi yang kosong, serta energi celah yang besar (lebih besar dari 5,0 eV).
- Semikonduktor, merupakan suatu bahan yang mempunyai sifat di antara isolator dan konduktor, dengan nilai konduktivitas listrik ( $\sigma$ ) sebesar  $10^{-7}$ – $10^3$   $\text{ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}$ . Semikonduktor mempunyai pita valensi yang terisi penuh oleh elektron dan pita konduksi yang kosong, serta energi celah yang tidak terlalu besar (0,5-5,0 eV).

Energi celah (*band gap energy*) semikonduktor yang tidak terlalu besar akan memungkinkan beberapa elektron untuk naik (melompat) melalui celah antara pita valensi yang terisi ke pita konduksi yang kosong (Gambar 2.5.). Elektron yang melompat ke pita konduksi disebut pembawa muatan negatif. Lubang elektron (*hole*) yang terjadi dalam pita valensi dapat menghantarkan muatan, karena elektron dari luar atau yang terletak di bagian lebih dalam dari pita dapat bergerak ke atas mengisi level yang dikosongkan tadi. Lubang elektron (*hole*) merupakan pembawa muatan positif. Elektron-elektron dan *hole* ini dapat menginisiasi reaksi redoks pada permukaan katalis semikonduktor, atau dapat mengalami rekombinasi.<sup>3</sup>

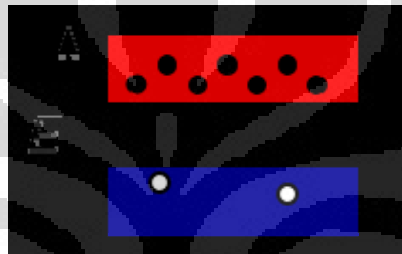


**Gambar 2.5.** Lompatan elektron dalam semikonduktor.

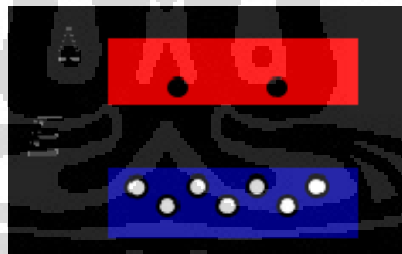
Semikonduktor dapat digolongkan sebagai berikut:<sup>13</sup>

- a. Semikonduktor intrinsik, merupakan semikonduktor murni tanpa penyisipan atom dari unsur lain. Jumlah elektron pada pita konduksi sangat dipengaruhi oleh besarnya energi pita dan temperatur. Contoh dari semikonduktor intrinsik: silikon, germanium, dan titanium oksida.

- b. Semikonduktor ekstrinsik, merupakan semikonduktor yang telah disisipi atom-atom dari unsur lain, dengan tujuan untuk mengatur konduktivitasnya. Jika atom yang disisipkan memiliki elektron valensi lebih banyak (donor elektron), disebut semikonduktor tipe-n (Gambar 2.6.). Jika yang disisipkan adalah atom dengan elektron valensi lebih kecil (akseptor elektron), disebut semikonduktor tipe-p (Gambar 2.7.).



**Gambar 2.6.** Semikonduktor tipe-n.



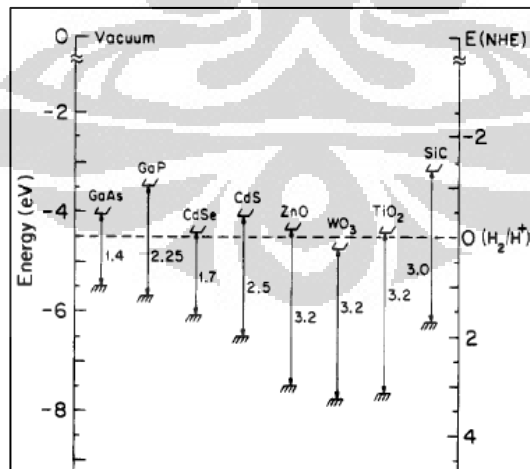
**Gambar 2.7.** Semikonduktor tipe-p.

Semikonduktor yang dapat digunakan pada proses fotokatalisis harus memperlihatkan beberapa karakteristik tertentu, seperti memiliki energi celah yang cukup, stabil terhadap fotokorosi, tidak beracun, murah, dan memiliki karakteristik fisik yang memungkinkan semikonduktor tersebut bertindak sebagai katalis.<sup>14</sup>



Suatu semikonduktor yang baik harus memiliki energi celah yang cukup, dimana potensial redoks dari  $\text{H}_2\text{O}/\bullet\text{OH}$  ( $\text{OH}^- = \text{OH} + e^-$ ,  $E = -2,8 \text{ eV}$ ) harus berada pada daerah energi celah semikonduktor tersebut dan stabil selama proses fotokatalisis. Potensial redoks dari *hole-hole* pita valensi harus cukup positif untuk menghasilkan radikal-radikal  $\bullet\text{OH}$  yang teradsorpsi, sedangkan potensial redoks dari elektron pita konduksi harus cukup negatif untuk mampu mereduksi molekul oksigen yang teradsorpsi menjadi radikal anion superoksida  $\text{O}_2^{\bullet-}$ . Hal ini dimaksudkan agar semikonduktor dapat bersifat aktif secara kimia dan dapat bekerja sebagai pensensitasi (*sensitizer*) untuk suatu reaksi fotokatalisis.<sup>15,16</sup>

Besarnya energi celah, posisi pita valensi dan pita konduksi, serta perbandingan besarnya potensial redoks relatif terhadap elektroda hidrogen (potensial hidrogen Nernst) dari beberapa semikonduktor dapat dilihat pada Gambar 2.8.<sup>4</sup>



**Gambar 2.8.** Energi celah dari berbagai macam semikonduktor dalam larutan elektrolit pada pH = 1 serta potensial redoks relatif terhadap potensial hidrogen Nernst.<sup>4</sup>

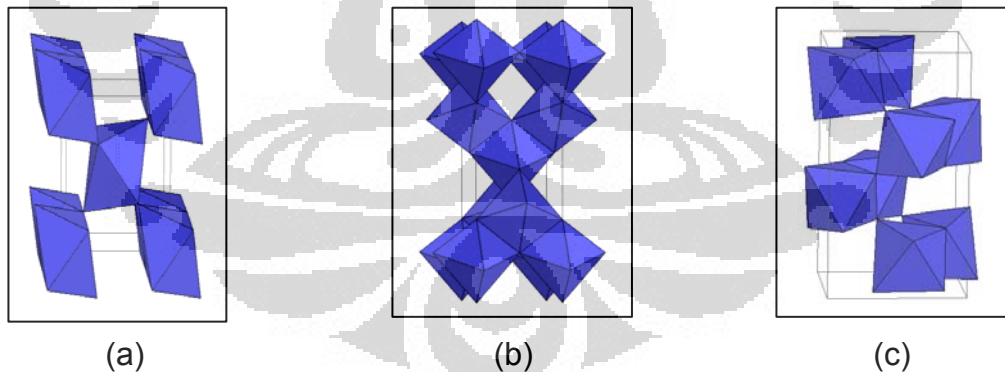
### 2.2.1. Semikonduktor Titanium Dioksida

Titanium dioksida, dikenal juga sebagai titanium (IV) oksida atau titania, adalah oksida dari titanium, dengan rumus molekul  $\text{TiO}_2$ .  $\text{TiO}_2$  merupakan bubuk berwarna putih yang digunakan secara luas sebagai pewarna putih pada makanan dan kosmetik.<sup>17</sup>

Berdasarkan struktur kristalnya,  $\text{TiO}_2$  dibagi menjadi tiga jenis, yaitu.<sup>5</sup>

- Rutile: stabil pada suhu tinggi, bentuk kristalnya tetragonal, dan terdapat pada batuan beku.
- Anatase: stabil pada suhu rendah, bentuk kristalnya tetragonal.
- Brookite: biasanya hanya terdapat pada mineral, dengan struktur kristalnya orthorombik.

Gambar dari ketiga jenis kristal tersebut dapat dilihat pada Gambar 2.9.



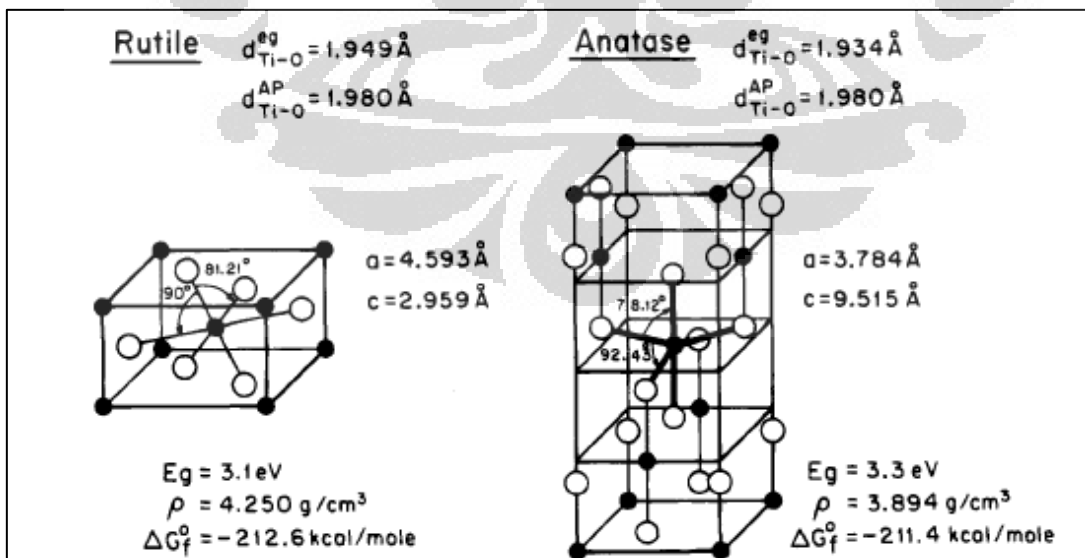
**Gambar 2.9.** Struktur  $\text{TiO}_2$  (a) rutile, (b) anatase, (c) brookite.<sup>18</sup>

Dari ketiga jenis kristal  $\text{TiO}_2$  di atas, hanya rutile dan anatase yang keberadaannya cukup stabil dan banyak dipakai untuk reaksi fotokatalisis.  $\text{TiO}_2$  jenis rutile lebih stabil secara termodinamika daripada jenis anatase

tetapi TiO<sub>2</sub> jenis anatase menunjukkan fotoaktivitas yang lebih tinggi daripada jenis rutile. Perbandingan sifat fisik dari TiO<sub>2</sub> jenis rutile dan anatase dapat dilihat pada Tabel 2.3.<sup>5</sup> Sedangkan perbandingan struktur TiO<sub>2</sub> jenis rutile dan anatase dapat dilihat pada Gambar 2.10.<sup>4</sup>

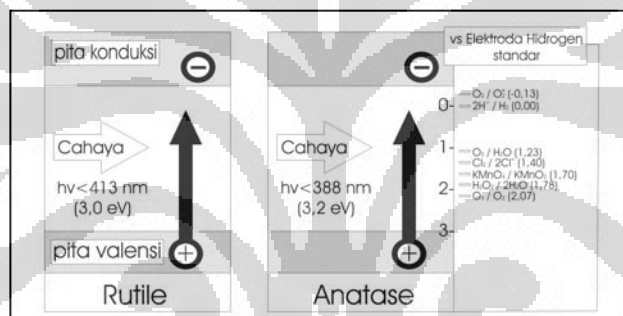
**Tabel 2.3.** Perbandingan sifat fisik rutile dan anatase.<sup>5</sup>

Sifat	Rutile	Anatase
Bentuk kristal	Sistem tetragonal	Sistem tetragonal
Berat jenis	4,2	3,9
Indeks bias	2,71	2,52
Kekerasan	6,0-7,0	5,5-6,0
Permitivitas	114	31
Titik leleh	1858 °C	Berubah menjadi <i>rutile</i> pada suhu tinggi



**Gambar 2.10.** Struktur dari TiO<sub>2</sub> jenis rutile dan anatase.<sup>4</sup>

TiO<sub>2</sub> jenis anatase umumnya menunjukkan fotoaktivitas yang lebih tinggi daripada jenis rutile karena luas permukaan anatase lebih besar daripada rutile, sehingga sisi aktif per unit anatase lebih besar dibandingkan rutile. Selain itu karena perbedaan dalam struktur pita energi. TiO<sub>2</sub> jenis *anatase* mempunyai energi celah 3,2 elektron Volt (eV) yang sebanding dengan cahaya UV ( $\lambda = 388 \text{ nm}$ ). Sedangkan, energi celah pita untuk TiO<sub>2</sub> jenis *rutile* adalah 3,0 elektron Volt (eV) yang sebanding dengan cahaya UV ( $\lambda = 413 \text{ nm}$ ).<sup>5</sup>



**Gambar 2.11.** Diagram energi TiO<sub>2</sub> dan hubungannya dengan potensial redoks.<sup>5</sup>

Dalam terminologi yang lebih teknis, energi celah pita untuk semikonduktor menunjukkan energi cahaya minimum yang diperlukan untuk menghasilkan elektron pada pita konduksi, sehingga menghasilkan konduktivitas listrik dan *hole* pada pita valensi yang mengalami kekosongan elektron. *Hole* ini dapat bereaksi dengan air atau gugus hidroksil untuk menghasilkan radikal hidroksil ( $\bullet\text{OH}$ ). Radikal hidroksil merupakan zat pengoksidasi yang sangat kuat, sehingga dapat digunakan untuk mengoksidasi sebagian besar material organik.<sup>5</sup>

TiO<sub>2</sub> banyak diaplikasikan pada pengolahan air limbah dikarenakan:

- a. Proses fotokatalisis dapat berlangsung pada kondisi normal, yaitu pada temperatur kamar dan tekanan atmosfer.
- b. Pembentukan produk intermediat hasil fotokatalisis, tidak seperti pada teknik fotolisis langsung, dapat dihindari.
- c. Oksidasi substrat menjadi CO<sub>2</sub> berlangsung sempurna.
- d. Harga TiO<sub>2</sub> tidak mahal dan dapat diregenerasi.
- e. TiO<sub>2</sub> dapat diimmobilisasikan pada substrat reaktor yang sesuai.

### **2.3. Fotokatalisis**

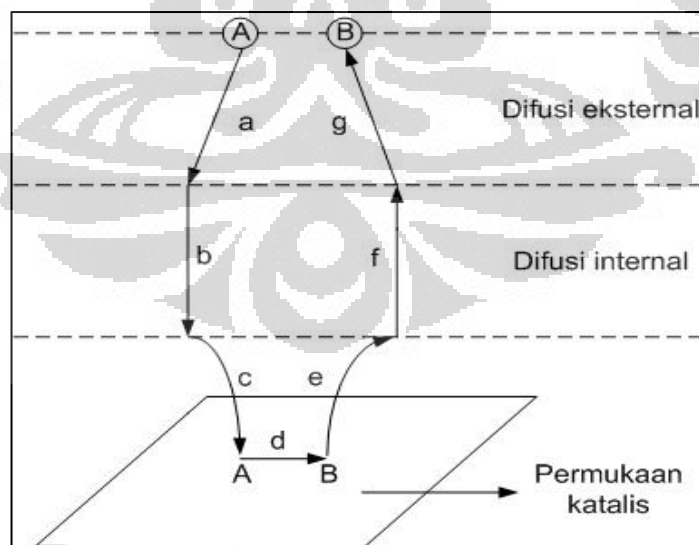
Fotokatalisis merupakan reaksi fotokimia yang dipercepat dengan adanya katalis.<sup>19</sup> Katalis yang digunakan pada reaksi ini disebut fotokatalis, dan memiliki kemampuan untuk mengabsorpsi foton. Absorpsi energi foton akan mengaktifkan proses katalisis dan menghasilkan radikal hidroksil yang akan mendegradasi suatu polutan organik menjadi produk akhir yang ramah lingkungan.<sup>16</sup>

Secara umum, fotokatalisis dibagi menjadi dua jenis, yaitu fotokatalisis homogen dan fotokatalisis heterogen. Fotokatalisis homogen adalah reaksi fotokatalisis dimana katalis dan reaktan berada dalam satu fasa yang sama. Sedangkan fotokatalisis heterogen adalah reaksi fotokatalisis dimana katalis tidak berada dalam fasa yang sama dengan reaktan, misalnya pada semikonduktor yang diiradiasi dengan sinar UV.

### 2.3.1. Fotokatalisis Heterogen

Reaksi fotokatalisis heterogen dapat terjadi dalam berbagai media, baik dalam fasa gas maupun cair. Secara umum, ada tujuh tahapan proses pada fotokatalisis heterogen, yaitu:<sup>20</sup>

- Transfer massa reaktan dari fasa fluida ke permukaan eksternal katalis.
- Difusi reaktan dari permukaan eksternal ke permukaan internal.
- Adsorpsi reaktan ke permukaan katalis.
- Reaksi pada permukaan katalis (fasa teradsorpsi).
- Desorpsi produk.
- Difusi produk dari permukaan internal ke permukaan eksternal katalis.
- Transfer massa produk dari permukaan eksternal ke fasa fluida.



**Gambar 2.12.** Tahapan reaksi fotokatalisis heterogen.<sup>20</sup>

### 2.3.2. Mekanisme Fotokatalisis Semikonduktor TiO<sub>2</sub>

Reaksi fotokatalisis dari senyawa organik dan anorganik oleh semikonduktor diawali dengan pembentukan pasangan elektron-*hole* dalam partikel semikonduktor. Jika suatu semikonduktor menyerap energi yang sebanding atau lebih besar dari energi celahnya, maka elektron (e<sup>-</sup>) pada pita valensi (*valence band*, VB) akan tereksitasi ke pita konduksi (*conduction band*, CB), dengan meninggalkan lubang positif (*hole*, h<sup>+</sup>).

Reaksi awal dari proses fotokatalisis:<sup>16</sup>



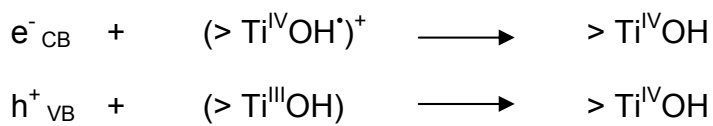
Pasangan elektron-*hole* (e<sup>-</sup> – h<sup>+</sup>) yang terbentuk dapat mengalami rekombinasi sambil membebaskan energi termal ataupun ikut berpartisipasi dalam reaksi redoks dengan senyawa yang teradsorpsi pada permukaan semikonduktor walaupun *life time* dari pasangan e<sup>-</sup> – h<sup>+</sup> ini hanya beberapa nanodetik.<sup>14</sup>

Mekanisme fotokatalisis semikonduktor TiO<sub>2</sub> dapat dijelaskan sebagai berikut:<sup>16</sup>

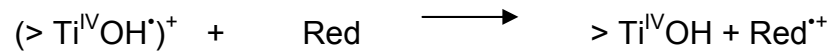
- a. Pembentukan pembawa muatan (e<sup>-</sup><sub>CB</sub>, h<sup>+</sup><sub>VB</sub>) oleh foton.



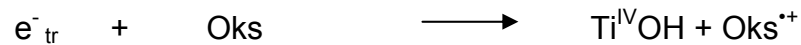
- b. Rekombinasi pembawa muatan, dengan membebaskan energi dalam bentuk panas.



c. Reaksi oksidasi oleh *hole* pada pita valensi.



d. Reaksi reduksi oleh elektron pada pita konduksi.



e. Reaksi fotokatalisis atau reaksi termal lebih lanjut menghasilkan produk akhir mineral.

f. Elektron pada pita konduksi terjebak dalam permukaan metastabil menghasilkan Ti(III).



g. *Hole* pada pita valensi terjebak dalam gugus titanol.



Keterangan:

$> \text{TiOH}$  : permukaan  $\text{TiO}_2$  dalam keadaan terhidrat

$e^-_{\text{CB}}$  : elektron pada pita konduksi

$h^+_{\text{VB}}$  : lubang positif (*hole*) pada pita valensi

$e^-_{\text{tr}}$  : elektron pada pita konduksi yang terjebak

$(> \text{Ti}^{\text{IV}}\text{OH}^*)^+$  : lubang positif (*hole*) pada pita valensi yang terjebak di permukaan

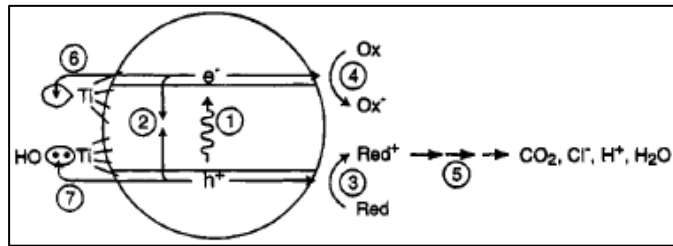
$(> \text{Ti}^{\text{III}}\text{OH})$  : elektron pita konduksi yang terjebak di permukaan

red : donor elektron

oks : akseptor elektron

Tahapan mekanisme fotokatalisis semikonduktor  $\text{TiO}_2$  dapat dilihat pada Gambar 2.13.

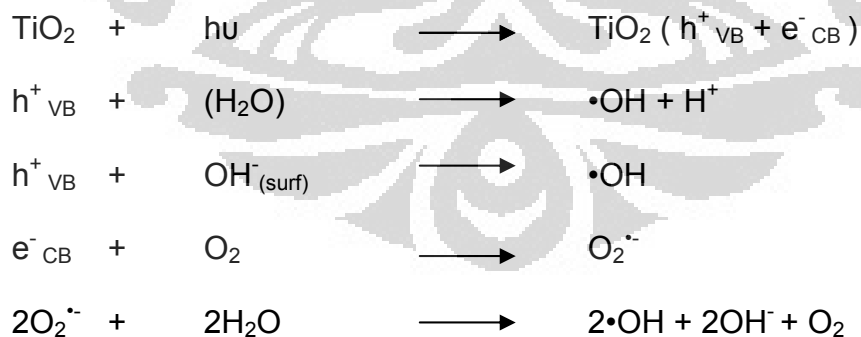




**Gambar 2.13.** Tahapan mekanisme fotokatalisis semikonduktor  $\text{TiO}_2$ .<sup>16</sup>

Reaksi degradasi fotokatalisis untuk sebagian besar molekul organik dapat dilakukan oleh *hole* ( $h^+$ ), radikal hidroksil ( $\bullet\text{OH}$ ) maupun ion superoksida ( $\text{O}_2^{\bullet-}$ ). Hal ini dikarenakan ketiganya adalah oksidator yang sangat kuat sehingga dapat mengoksidasi sebagian besar molekul organik.<sup>5</sup>

Reaksi fotodegradasi secara tidak langsung terjadi melalui radikal hidroksil ( $\bullet\text{OH}$ ) yang dihasilkan akibat interaksi *hole* dengan air ( $\text{H}_2\text{O}$ ) atau dengan ion hidroksil ( $\text{OH}^-$ ). Radikal hidroksil juga dapat terbentuk melalui reaksi reduksi molekul oksigen oleh elektron pada pita konduksi. Reaksi pembentukan radikal hidroksil dapat dituliskan sebagai berikut:



Elektron-elektron pada pita konduksi kemungkinan bereaksi dengan molekul oksigen untuk membentuk ion superoksida ( $\text{O}_2^{\bullet-}$ ), yang selanjutnya membentuk radikal hidroksil ( $\bullet\text{OH}$ ). Radikal hidroksil sangat reaktif

menyerang molekul-molekul organik dan mendegradasinya menjadi CO<sub>2</sub> dan H<sub>2</sub>O (serta ion halida dan sulfat, jika molekul organik mengandung atom-atom halogen dan sulfida).<sup>21,22</sup>

#### 2.4. Pengembangan Reaktor Fotokatalisis Heterogen

Dalam beberapa tahun terakhir ini, fotokatalisis heterogen dengan menggunakan TiO<sub>2</sub> telah menjadi fokus utama bagi para peneliti dalam upaya mendegradasi polutan kimia berbahaya dalam air. Dalam teknik fotokatalisis heterogen, semikonduktor TiO<sub>2</sub> diiradiasi dengan sinar UV sehingga menghasilkan pasangan elektron-*hole* yang kemudian dapat membentuk radikal hidroksil. Radikal hidroksil yang terbentuk dapat mendegradasi berbagai macam polutan organik, seperti: herbisida, pestisida, aromatik, alifatik, zat warna, dan lain sebagainya.

Dalam rancangan reaktor fotokatalisis diperlukan beberapa parameter penting, seperti: konfigurasi katalis, laju transfer massa, efisiensi cahaya, dan sumber sinar UV. Dari sisi konfigurasi katalis, ada dua model yang dapat digunakan, yaitu katalis TiO<sub>2</sub> dalam sistem suspensi dan immobilisasi.

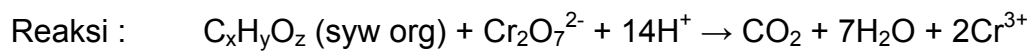
Dalam sistem suspensi, TiO<sub>2</sub> digunakan dalam bentuk partikel katalis yang sangat halus sehingga meningkatkan luas permukaan spesifik dan tidak terbatasnya transfer massa. Sedangkan pada sistem immobilisasi, TiO<sub>2</sub> diimmobilisasi pada berbagai material penyangga, diantaranya adalah tabung gelas, fiber optik, karbon aktif, TiO<sub>2</sub> pelet, bahkan *stainless steel*. Sistem

immobilisasi ini memiliki kelebihan yaitu mengurangi masalah pemisahan partikel katalis sehingga dapat digunakan dalam sistem kontinyu. Selain itu, katalis  $\text{TiO}_2$  dalam bentuk lapisan tipis mempunyai pori yang dapat memberikan luas permukaan yang lebih besar untuk degradasi molekul polutan. Walaupun demikian, sistem immobilisasi juga mempunyai kelemahan, yaitu keterbatasan kemampuan foton dalam penetrasi pada permukaan katalis dan keterbatasan proses transfer massa. Oleh karena itu, sistem suspensi memiliki efisiensi yang lebih tinggi dibandingkan dengan sistem immobilisasi.<sup>23</sup>

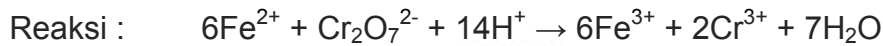
## 2.5. *Chemical Oxygen Demand (COD)*

COD didefinisikan sebagai jumlah oksigen kimiawi (mg/L) yang dibutuhkan untuk mengoksidasi senyawa organik yang terdapat di dalam sampel air. COD sering digunakan sebagai salah satu parameter kimiawi untuk mengetahui tingkat pencemaran dari suatu polutan organik. Semakin besar nilai COD suatu polutan organik, semakin besar pula tingkat pencemarannya terhadap lingkungan.<sup>24</sup>

Ada beberapa metode penentuan COD, antara lain metode titrimetri dan kolorimetri. Prinsip dari kedua metode ini sama, yaitu sampel yang akan ditentukan COD nya direfluks dalam larutan asam pekat dengan kehadiran  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  sebagai oksidator kuat.



Perbedaan dari kedua metode di atas, terletak pada cara menentukan jumlah sisa  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  yang tidak tereduksi. Pada metode titrimetri, sisa  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  yang tidak tereduksi dititrasi dengan Ferro Ammonium Sulfat (FAS) sehingga dapat diketahui jumlah  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  yang bereaksi.



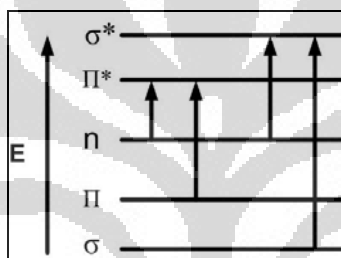
Jumlah senyawa organik yang dapat dioksidasi diukur sebagai oksigen yang ekuivalen dengan ion bikromat yang bereaksi.

Pada metode kolorimetri, sisa  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  yang tidak tereduksi dapat ditentukan dengan mengukur absorbansinya pada panjang gelombang 420 nm, yang merupakan panjang gelombang maksimum untuk ion bikromat. Jumlah  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  yang bereaksi dapat ditentukan dengan mengurangi absorbansi  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  sebelum reaksi dengan sesudah reaksi (sisa). Sehingga, sama seperti pada metode titrimetri, jumlah senyawa organik yang dapat dioksidasi diukur sebagai oksigen yang ekuivalen dengan ion bikromat yang bereaksi.<sup>25</sup>

Pada penentuan COD, dimungkinkan terjadinya gangguan akibat kehadiran beberapa ion seperti ion nitrit dan ion-ion halida. Gangguan ion nitrit dapat dicegah dengan penambahan asam sulfamat. Sedangkan gangguan ion-ion halida (terutama klorida) dapat dicegah dengan mereaksikannya dengan  $\text{HgSO}_4$  sebelum proses refluks.  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  digunakan sebagai katalis agar proses oksidasi berlangsung lebih efektif.<sup>26</sup>

## 2.6. Spektrofotometri UltraViolet-Visible (UV-Vis)

Pada umumnya penerapan spektrofotometri ultraviolet dan sinar tampak (*visible*) pada senyawaan organik didasarkan pada transisi antara tingkat energi elektronik. Semua molekul dapat menyerap radiasi dalam daerah UV-Visible, karena molekul memiliki elektron, baik berkelompok maupun tunggal, yang dapat dieksitasikan ke tingkat energi yang lebih tinggi.



**Gambar 2.14.** Transisi elektron dalam sebuah molekul.

Elektron dalam molekul (umumnya) dapat dibagi menjadi tiga jenis berdasarkan orbital tempat elektron berada, yaitu: elektron sigma ( $\sigma$ ), elektron phi ( $\pi$ ), dan elektron non bonding ( $n$ ). Umumnya elektron  $\sigma$  (elektron dalam suatu ikatan kovalen tunggal) terikat lebih kuat, sehingga memerlukan energi lebih besar (atau foton dengan panjang gelombang yang pendek) untuk menjalani transisi. Oleh karena itu, transisi elektron dalam ikatan tunggal ( $\sigma \rightarrow \sigma^*$ ) teramati pada daerah ultraviolet (UV) jauh ( $\lambda < 200$  nm),  $n \rightarrow \sigma^*$  dan  $\pi \rightarrow \pi^*$  teramati pada daerah ultraviolet (UV) jauh dan UV dekat (200-400 nm), dan  $n \rightarrow \pi^*$  umumnya terjadi pada daerah UV dekat dan

cahaya tampak (*visible*) (400-700nm). Macam-macam transisi elektron yang dapat terjadi dalam sebuah molekul dapat dilihat pada Gambar 2.14.<sup>27</sup>

Spektrofotometer UV-*Vis* komersial biasanya beroperasi dari sekitar 175 atau 200 ke 1000 nm. Sampel untuk spektrofotometer UV-*Vis* biasanya berbentuk cairan (larutan encer), walaupun penyerapan gas dan bahkan padatan dapat juga diukur. Sampel biasanya diletakkan di sebuah sel transparan yang disebut kuvet. Apabila radiasi atau cahaya putih dilewatkan melalui larutan berwarna, maka radiasi dengan panjang gelombang tertentu akan diabsorpsi secara selektif dan radiasi lainnya akan diteruskan (transmisi).

Spektrofotometer UV-*Vis* akan mengukur intensitas dari cahaya yang melewati sebuah sampel ( $I$ ), dan membandingkannya dengan intensitas cahaya sebelum melalui sampel ( $I_0$ ). Rasio  $I/I_0$  disebut dengan transmittan, dan biasanya diekspresikan sebagai persentase. Pengukuran dengan spektrofotometer UV-*Vis* dapat menghasilkan informasi berupa absorbansi larutan. Absorbansi ( $A$ ) dari suatu larutan merupakan logaritma dari  $1/T$ , dengan  $T$  adalah transmittan, yaitu perbandingan antara intensitas sinar yang diteruskan dengan intensitas sinar datang. Secara matematis,  $T = I/I_0$ , dengan  $I_0$  adalah intensitas sinar datang dan  $I$  adalah intensitas sinar yang diteruskan.

Hubungan antara absorbansi dan konsentrasi dapat ditentukan dengan hukum Lambert-Beer, dengan syarat bahwa sinar yang digunakan harus monokromatik. Pengukuran dengan spektrofotometer UV-*Vis* akan

menghasilkan spektrum, sehingga dapat diketahui absorbansi (serapan) dari sampel. Hubungan antara absorbansi dan konsentrasi ini kemudian dimasukkan ke dalam persamaan hukum Lambert-Beer :

$$A = \epsilon \cdot b \cdot C$$

Keterangan : A = absorbansi

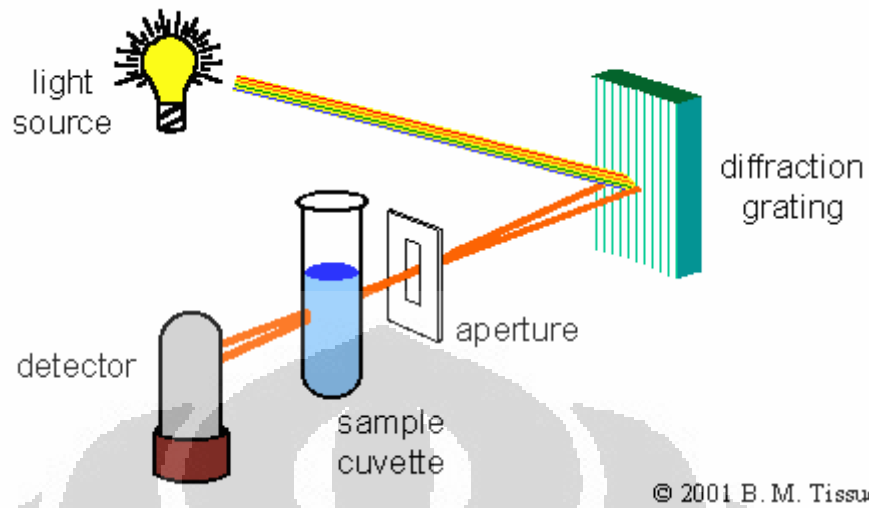
b = tebal kuvet (cm)

$\epsilon$  = absorptivitas molar ( $M^{-1}cm^{-1}$ )

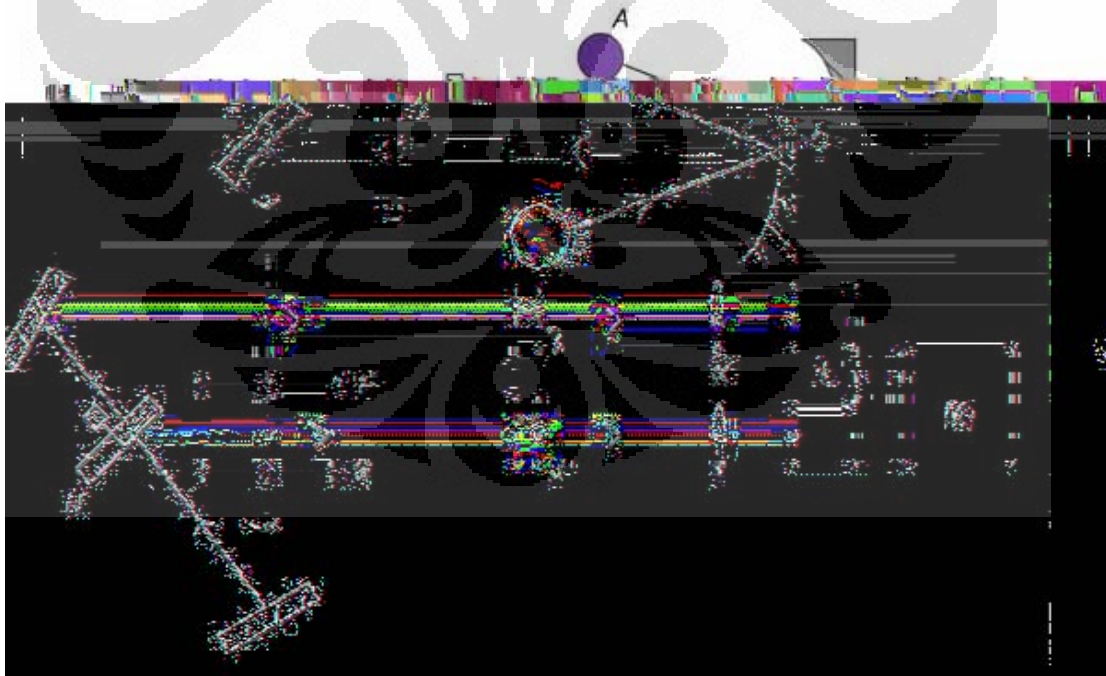
C = konsentrasi larutan (M)

Secara sederhana, spektrofotometer UV-Vis terdiri dari lima komponen pokok, yaitu sumber radiasi (lampu hidrogen, lampu deuterium, atau wolfram), wadah sampel berupa kuvet (kuarsa, kaca, atau plastik, dengan ketebalan  $b = 1\text{ cm}$ ), monokromator, detektor, dan rekorder.

Sebuah spektrofotometer dapat berupa cahaya tunggal atau cahaya ganda. Pada instrumen cahaya tunggal, semua cahaya melewati sel sampel. Sedangkan pada instrumen cahaya ganda, cahaya dibagi menjadi dua sinar sebelum mencapai sampel. Satu sinar digunakan sebagai referensi, sinar yang lain melewati sampel. Beberapa instrumen cahaya ganda memiliki dua detektor (fotodiode), sinar sampel dan referensi diukur pada saat bersamaan. Pada instrumen lainnya, kedua sinar melewati sebuah pemotong sinar, yang menghalangi satu sinar pada satu saat sedangkan sinar lainnya diteruskan. Detektor kemudian akan bergantian mengukur sinar sampel dan sinar referensi. Skema jalannya sinar pada spektrofotometer UV-Vis baik yang bercahaya tunggal maupun ganda dapat dilihat pada Gambar 2.15. dan 2.16.



**Gambar 2.15.** Skema jalannya sinar pada spektrofotometer UV-Vis cahaya tunggal (*single beam UV-Vis spectrophotometer*).<sup>28</sup>



**Gambar 2.16.** Skema jalannya sinar pada spektrofotometer UV-Vis cahaya ganda (*double beam UV-Vis spectrophotometer*).<sup>29</sup>



## BAB III

### PERCOBAAN

#### 3.1. Bahan dan Peralatan

##### 3.1.1. Bahan

Untuk menghilangkan pengotor dalam alat-alat gelas digunakan larutan  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{H}_2\text{SO}_4$  pekat yang berperan sebagai zat pengoksidator kuat, sehingga pengotor dalam gelas dapat teroksidasi. Bahan yang digunakan untuk membuat larutan  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{H}_2\text{SO}_4$  pekat adalah Kalium dikromat ( $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ) (Merck, 98%) dan larutan Asam sulfat ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) pekat 6 M (Merck, teknis). Untuk membilas atau mencuci alat-alat gelas digunakan akuades.

Bahan yang digunakan untuk aplikasi degradasi adalah bubuk  $\text{TiO}_2$  (Merck), dan larutan zat warna *Remazol Red RB 133*. Larutan *Remazol* dibuat dari bubuk *Remazol* yang dilarutkan dengan akuabides. Pengaturan pH menggunakan larutan HCl dan NaOH, masing-masing dengan konsentrasi 0,1 M.

Untuk penentuan COD, digunakan reagen COD *Low Range* (HANNA) yang mengandung  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ,  $\text{HgSO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  dan  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$ . *Low Range* menunjukkan bahwa nilai COD yang dapat dideteksi oleh reagen ini berkisar antara 0-150 mg  $\text{O}_2/\text{L}$ .

### 3.1.2. Peralatan

Pada penelitian kali ini digunakan alat-alat gelas yang biasa digunakan di laboratorium, seperti: botol timbang, labu ukur, gelas ukur, batang pengaduk kaca, corong, bejana kimia, kaca arloji, pipet volumetri, pipet tetes, dan lain-lain. Untuk menimbang bahan padatan (bubuk) digunakan neraca timbang analitis. Untuk mengukur pH suatu larutan digunakan pH meter elektronik ( $\Omega$  Metro Ohm). Untuk menentukan COD pada proses refluks tertutup, digunakan COD *Digester Block*.

Untuk reaktor fotokatalisis, digunakan sebuah kotak hitam yang didalamnya telah dilengkapi dengan 8 buah lampu UV *black light* dengan daya 4 watt, masing-masing 2 buah pada tiap sisinya. Untuk menghasilkan suspensi  $\text{TiO}_2$  yang homogen digunakan *magnetic stirer* dan *stirer bar*.

Karakterisasi larutan hasil degradasi untuk uji aktivasi, optimasi dan penentuan COD dilakukan dengan spektrofotometer UV-Vis *double beam* (UV-2450 Shimadzu) yang akan memberikan gambaran mengenai spektrum absorpsinya.

## 3.2. Prosedur Kerja

### 3.2.1. Diagram Alir Prosedur Kerja

Diagram alir prosedur kerja dapat dilihat pada Lampiran 1.

### 3.2.2. Preparasi Larutan Zat Warna *Remazol*

Larutan stok *Remazol*  $1,0 \times 10^{-3}$  M dibuat dengan cara menimbang *Remazol* sebanyak 0,0985 g, kemudian dilarutkan dengan aquabides dalam labu ukur 100 ml.

#### 3.2.2.1. Penentuan Panjang Gelombang Maksimum *Remazol*

Larutan zat warna *Remazol*  $1,0 \times 10^{-4}$  M dibuat dari larutan stok *Remazol*  $1,0 \times 10^{-3}$  M, dengan cara mengencerkan sebanyak 2,5 ml dalam labu ukur 25 ml. Kemudian membuat larutan *Remazol*  $2,5 \times 10^{-5}$  M dari *Remazol*  $1,0 \times 10^{-4}$  M, dengan cara mengencerkan sebanyak 6,25 ml dalam labu ukur 25 ml. Selanjutnya larutan zat warna *Remazol*  $2,5 \times 10^{-5}$  M diukur dengan spektrofotometer UV-Vis untuk mencari panjang gelombang maksimumnya.

#### 3.2.2.2. Penentuan Absorptivitas Molar *Remazol*

Membuat larutan zat warna *Remazol* dengan variasi konsentrasi  $2,5 \times 10^{-5}$  M;  $2,0 \times 10^{-5}$  M;  $1,5 \times 10^{-5}$  M;  $1,0 \times 10^{-5}$  M, dan  $5,0 \times 10^{-6}$  M. Larutan zat warna *Remazol* dengan variasi konsentrasi  $2,0 \times 10^{-5}$  M;  $1,5 \times 10^{-5}$  M;  $1,0 \times 10^{-5}$  M, dan  $5,0 \times 10^{-6}$  M dibuat dari larutan *Remazol*  $2,5 \times 10^{-5}$  M, dengan cara mengencerkan sebanyak masing-masing 8,0; 6,0; 4,0 dan 2,0 ml dalam labu ukur 10 ml. Selanjutnya, pH dari masing-masing variasi larutan ini dicek

terlebih dahulu untuk mengetahui adanya pengaruh variasi konsentrasi terhadap pH larutan. Kemudian masing-masing larutan diukur dengan spektrofotometer UV-Vis pada panjang gelombang maksimumnya.

### 3.2.3. Variasi Kondisi Reaksi

Untuk melihat pengaruh kondisi reaksi terhadap proses degradasi larutan zat warna *Remazol*, dilakukan variasi kondisi sebagai berikut:

Kontrol : Larutan zat warna *Remazol* tanpa kehadiran  $\text{TiO}_2$ , tanpa irradiasi UV *black light*.

Fotolisis : Larutan zat warna *Remazol* tanpa kehadiran  $\text{TiO}_2$ , dengan irradiasi UV *black light*.

Katalisis : Larutan zat warna *Remazol* dengan kehadiran  $\text{TiO}_2$ , tanpa irradiasi UV *black light*.

Fotokatalisis : Larutan zat warna *Remazol* dengan kehadiran  $\text{TiO}_2$ , dengan irradiasi UV *black light*.

Pengujian degradasi terhadap larutan zat warna *Remazol* dengan konsentrasi  $2,5 \times 10^{-5}$  M dilakukan dengan cara memasukkan 200 mg  $\text{TiO}_2$  ke dalam bejana kimia yang telah berisi 50 mL larutan zat warna yang kemudian distirer dan irradiasi selama 120 menit (2 jam). Pengukuran dilakukan setiap selang waktu 0; 5; 15; 30; 45; 60; 90; dan 120 menit dengan spektrofotometer UV-Vis pada panjang gelombang ( $\lambda$ ) 200-800 nm. Kontrol pH juga dilakukan pada setiap selang waktu tersebut untuk melihat kemungkinan adanya

perubahan pH larutan zat warna *Remazol* awal (sebelum didegradasi) dan akhir (setelah didegradasi).

### **3.2.4. Parameter Pengukuran**

#### **3.2.4.1. Variasi Jumlah TiO<sub>2</sub>**

Degradasi larutan zat warna *Remazol* dengan konsentrasi  $2,5 \times 10^{-5}$  M diirradiasi selama 3 jam pada variasi jumlah TiO<sub>2</sub> 0,0; 1,0; 1,5; 2,0; 2,5; 3,0; 4,0; 10,0; 50,0; 100,0; dan 200,0 mg. Larutan hasil degradasi lalu diukur menggunakan spektrofotometer UV-Vis untuk menentukan jumlah TiO<sub>2</sub> yang digunakan pada proses degradasi.

#### **3.2.4.2. Variasi Waktu Irradiasi**

Jumlah TiO<sub>2</sub> yang telah ditentukan sebelumnya diaplikasikan pada degradasi larutan zat warna *Remazol* dengan konsentrasi  $2,5 \times 10^{-5}$  M pada variasi waktu irradiasi 0; 5; 15; 30; 45; 60; 90; 120 dan 180 menit. Larutan hasil degradasi lalu diukur menggunakan spektrofotometer UV-Vis untuk menentukan waktu irradiasi yang digunakan pada proses degradasi.

#### **3.2.4.3. Variasi pH Larutan Zat Warna *Remazol***

Waktu irradiasi dan jumlah TiO<sub>2</sub> yang telah ditentukan sebelumnya diaplikasikan pada degradasi larutan zat warna *Remazol*

dengan konsentrasi  $2,5 \times 10^{-5}$  M pada variasi pH 3; 5; 7; 9 dan 11. Pengaturan pH dilakukan dengan cara menambahkan HCl 0,1M atau NaOH 0,1M ke dalam larutan zat warna tersebut. Larutan hasil degradasi lalu diukur menggunakan spektrofotometer UV-Vis untuk menentukan pH yang digunakan pada proses degradasi.

#### **3.2.4.4. Variasi Konsentrasi Larutan Zat Warna *Remazol***

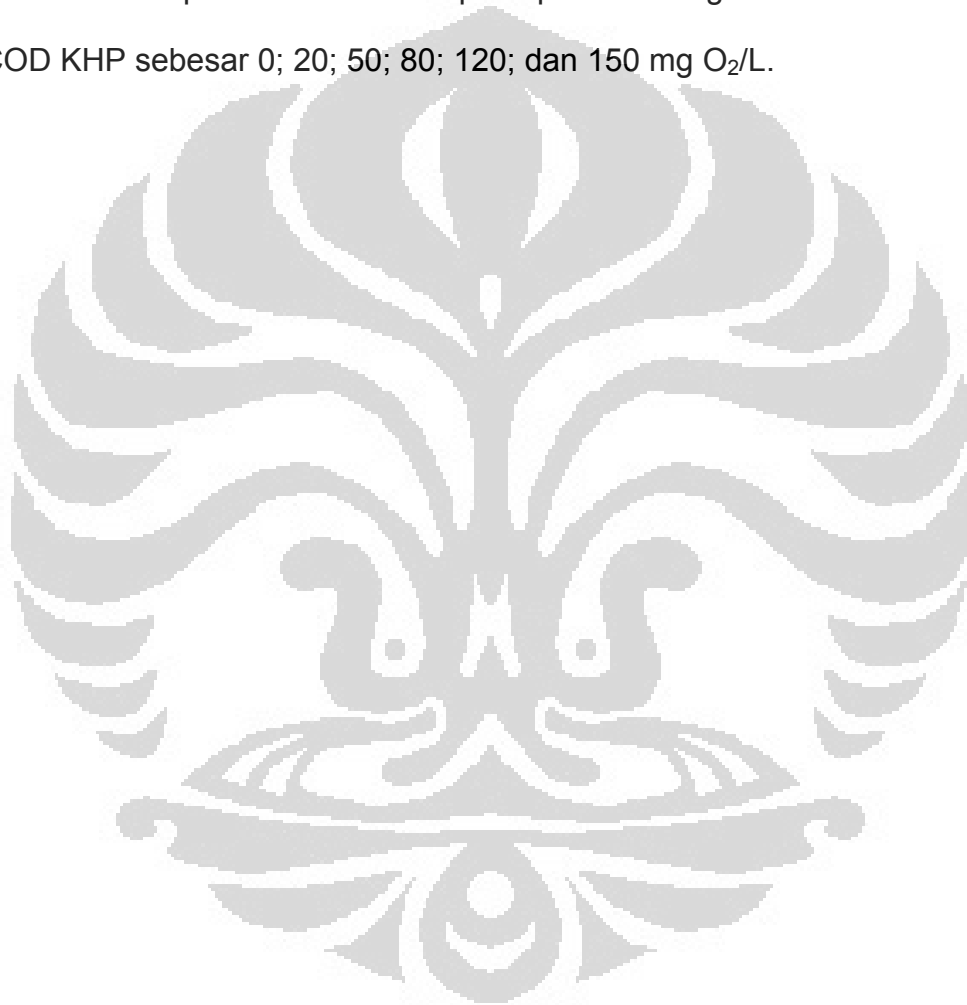
pH, waktu irradiasi dan jumlah  $\text{TiO}_2$  yang telah ditentukan sebelumnya diaplikasikan pada degradasi larutan zat warna *Remazol* pada variasi konsentrasi  $5,0 \times 10^{-6}$  M;  $1,0 \times 10^{-5}$  M;  $2,5 \times 10^{-5}$  M;  $5,0 \times 10^{-5}$  M;  $1,0 \times 10^{-4}$  M. Larutan hasil degradasi lalu diukur menggunakan spektrofotometer UV-Vis untuk menentukan konsentrasi *Remazol* yang masih bisa didegradasi secara maksimal.

#### **3.2.5. Uji COD**

Larutan sampel hasil degradasi fotokatalitik yang akan ditentukan kandungan COD nya diencerkan dengan akuabides dengan perbandingan 1:1. Sebanyak 2 mL larutan sampel lalu diinjeksikan ke dalam tabung reagen COD yang telah berisi  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ,  $\text{HgSO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  dan  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$ . Tabung ditutup rapat lalu dikocok bolak-balik dan ditempatkan dalam COD *Digester Block* untuk direfluks selama 2 jam pada suhu  $150^\circ\text{C}$ . Setelah 2 jam, tabung dibiarkan sampai suhunya mendekati suhu kamar lalu disentrifugasi.

Setelah disentrifugasi maka larutan sampel siap diukur absorbansinya pada panjang gelombang 420 nm menggunakan spektrofotometer UV-Vis.

Sebanyak 0,425 g KHP bila dilarutkan dalam labu ukur 1 L akan mempunyai nilai COD teoritis sebesar 500 mg O<sub>2</sub>/L. Sehingga kurva kalibrasi standar untuk penentuan COD dapat diperoleh dengan memvariasikan nilai COD KHP sebesar 0; 20; 50; 80; 120; dan 150 mg O<sub>2</sub>/L.



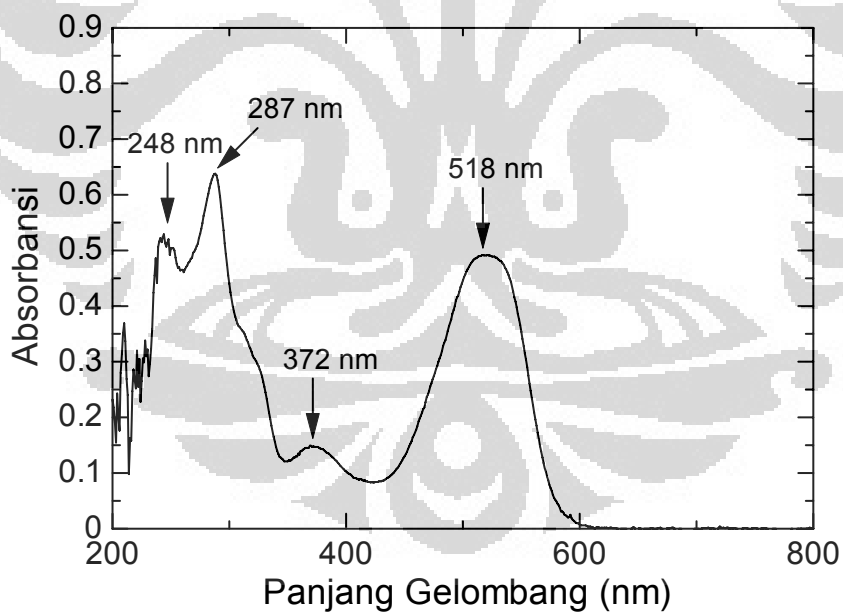
## BAB IV

### HASIL DAN PEMBAHASAN

#### 4.1. Larutan Zat Warna *Remazol*

##### 4.1.1. Penentuan Panjang Gelombang Maksimum ( $\lambda_{maks}$ )

Untuk menentukan panjang gelombang maksimumnya, larutan zat warna *Remazol* dengan konsentrasi  $2,5 \times 10^{-5}$  M dikarakterisasi menggunakan spektrofotometer UV-Vis. Hasil spektrum absorpsi larutan zat warna *Remazol* ditunjukkan pada gambar 4.1.



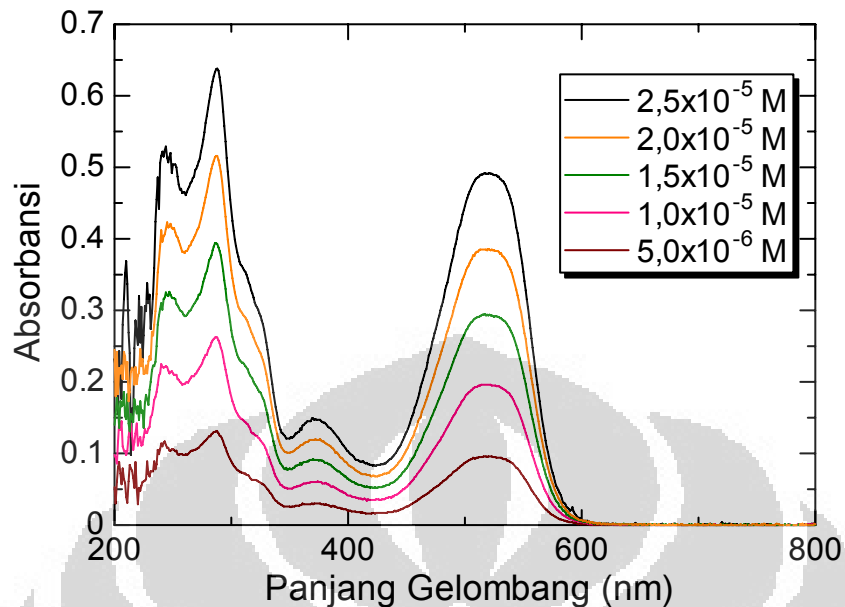
**Gambar 4.1.** Spektrum absorpsi larutan zat warna *Remazol*  $2,5 \times 10^{-5}$  M.



Dari hasil spektrum absorpsi yang ditunjukkan pada Gambar 4.1., terlihat bahwa puncak larutan zat warna *Remazol* teramati pada panjang gelombang 244, 287, 372, dan 518 nm. Serapan pada daerah 244, 287, dan 372 nm menunjukkan adanya cincin aromatis yang tersubstitusi, sedangkan serapan pada daerah 518 nm menunjukkan adanya ikatan rangkap yang terkonyugasi yaitu gugus kromofor azo, seperti tampak pada struktur molekul *Remazol* (Gambar 2.1.). Gugus kromofor azo merupakan karakteristik dari larutan zat warna *Remazol* sehingga 518 nm ditentukan sebagai panjang gelombang maksimum untuk larutan zat warna *Remazol*.

#### 4.1.2. Penentuan Absorptivitas Molar ( $\epsilon$ )

Untuk menentukan absorptivitas molar *Remazol* dibuat larutan zat warna *Remazol* dengan variasi konsentrasi  $2,5 \times 10^{-5}$  M;  $2,0 \times 10^{-5}$  M;  $1,5 \times 10^{-5}$  M;  $1,0 \times 10^{-5}$  M, dan  $5,0 \times 10^{-6}$  M. pH dari masing-masing variasi konsentrasi ini dicek dengan pH meter dan menunjukkan pH yang cenderung tetap, yaitu pH = 6,90. Hal ini menunjukkan bahwa tidak ada pengaruh variasi konsentrasi terhadap pH pada larutan zat warna *Remazol*. Kemudian masing-masing larutan dengan variasi konsentrasi ini diukur dengan spektrofotometer UV-Vis pada panjang gelombang maksimum larutan zat warna *Remazol* yang telah diperoleh, yaitu 518 nm. Hasil spektra absorpsi yang diperoleh dapat dilihat pada Gambar 4.2.

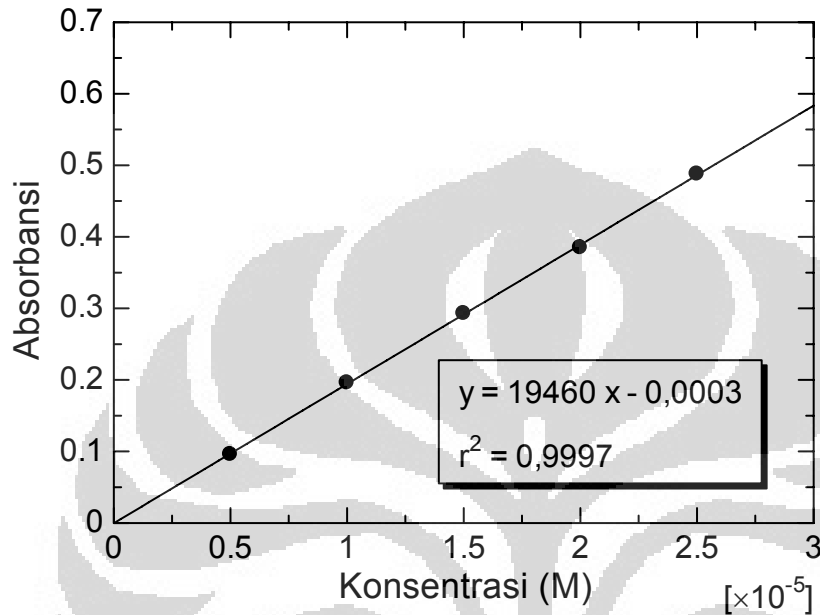


**Gambar 4.2.** Spektra absorpsi larutan zat warna *Remazol* dengan variasi konsentrasi.

Absorbansi suatu senyawa pada panjang gelombang tertentu bertambah dengan banyaknya molekul yang mengalami transisi elektron. Oleh karena itu, absorbansi bergantung pada struktur elektronik suatu senyawa, konsentrasi, dan panjang sel.

Sesuai dengan hukum Lambert-Beer:  $A = \epsilon \cdot b \cdot C$ , maka absorbansi yang diperoleh dari spektra absorpsi larutan zat warna *Remazol* dengan variasi konsentrasi, dapat dialurkan terhadap konsentrasi masing-masing dan diperoleh persamaan linear  $y = 19460x - 0,0003$ . Dari pengolahan data yang diperoleh, dapat disimpulkan bahwa larutan zat warna *Remazol* memiliki absorptivitas molar sebesar  $1,946 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ . Grafik pengaluran

variasi konsentrasi larutan zat warna *Remazol* terhadap absorbansi pada panjang gelombang maksimum 518 nm dapat dilihat pada Gambar 4.3.



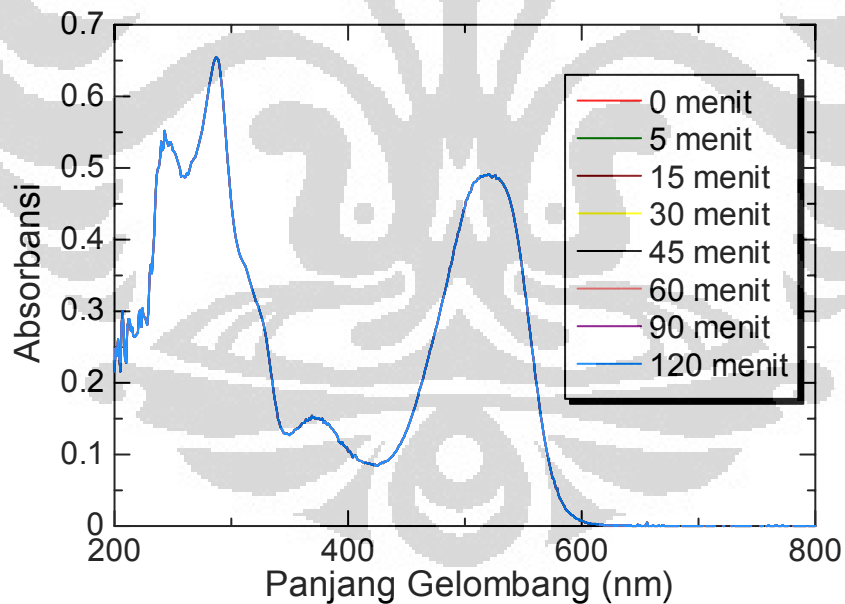
**Gambar 4.3.** Grafik pengaluran variasi konsentrasi larutan zat warna *Remazol* terhadap absorbansi pada panjang gelombang maksimum (518 nm).

#### 4.2. Pengaruh Kondisi Reaksi

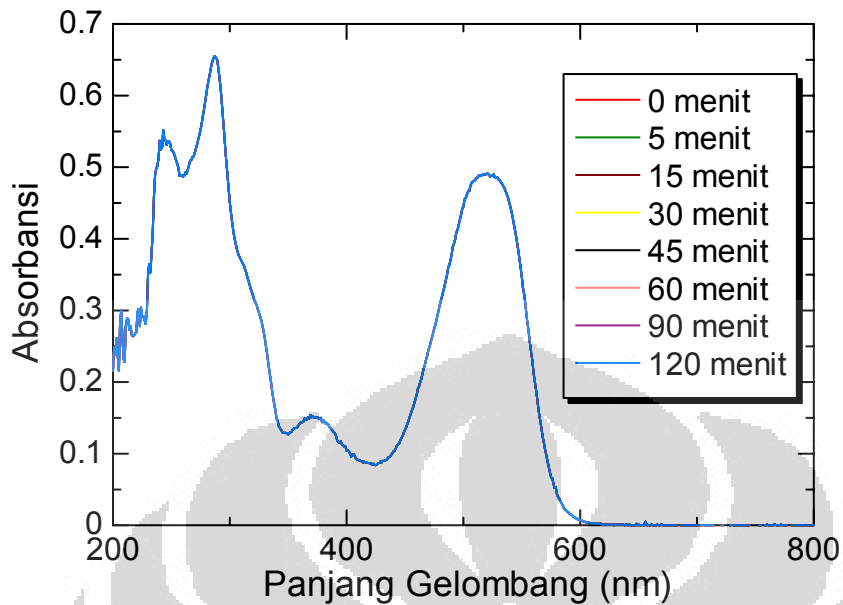
Untuk melihat pengaruh kondisi reaksi, dilakukan uji degradasi terhadap larutan zat warna *Remazol* dengan konsentrasi  $2,52 \times 10^{-5}$  M dan pH 6,90 pada empat kondisi berbeda, yaitu kontrol (tanpa  $\text{TiO}_2$  dan tanpa irradiasi sinar UV *black light*), fotolisis (tanpa  $\text{TiO}_2$ , hanya irradiasi sinar UV *black light*), katalisis (dengan  $\text{TiO}_2$ , tanpa irradiasi sinar UV *black light*), dan fotokatalisis (dengan  $\text{TiO}_2$  dan irradiasi sinar UV *black light*). Dari eksperimen dengan variasi kondisi ini, dapat diketahui pengaruh adanya irradiasi sinar

UV *black light* saja, adanya katalis  $\text{TiO}_2$  saja, serta dengan adanya kedua faktor tersebut (katalis dan irradiasi sinar UV *black light*) terhadap degradasi larutan zat warna *Remazol*. Adanya proses degradasi zat warna *Remazol* dapat dilihat dari adanya pengurangan kadar warna, penurunan spektrum absorpsi UV-*Vis* pada panjang gelombang maksimum *Remazol*, serta perubahan pH larutan setelah proses degradasi berlangsung.

Hasil pengujian terhadap larutan zat warna *Remazol* dengan konsentrasi awal  $2,52 \times 10^{-5}$  M dan pH 6,90 selama 120 menit (2 jam) pada kondisi kontrol dan fotolisis berupa spektra absorpsi UV-*Vis* ditunjukkan pada Gambar 4.4. dan 4.5.



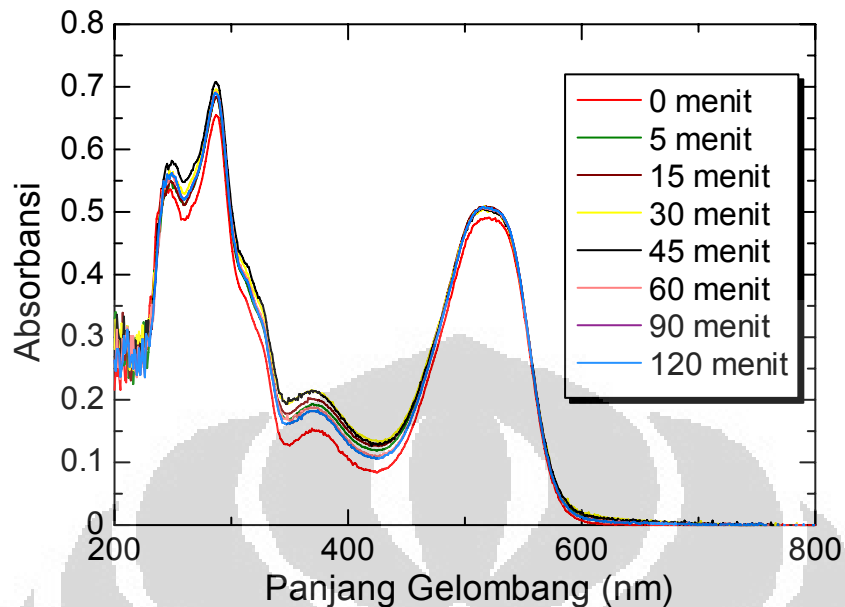
**Gambar 4.4.** Spektra absorpsi larutan zat warna *Remazol*  $2,52 \times 10^{-5}$  M selama 120 menit pada kondisi kontrol.



**Gambar 4.5.** Spektra absorpsi larutan zat warna *Remazol Red RB 133*  $2,52 \times 10^{-5}$  M selama 120 menit pada kondisi fotolisis.

Dari spektra absorpsi yang ditunjukkan pada Gambar 4.4. dan 4.5., terlihat tidak ada penurunan absorbansi (semua *peak* menumpuk di satu tempat). Warna dan pH larutan zat warna *Remazol* sebelum dan sesudah pengujian juga tidak mengalami perubahan. Hal ini menunjukkan bahwa pada kondisi kontrol dan fotolisis, tidak terjadi proses degradasi larutan zat warna *Remazol Red RB 133*. Sehingga dapat disimpulkan bahwa zat warna *Remazol* merupakan senyawa yang stabil dan tidak terdegradasi oleh cahaya.

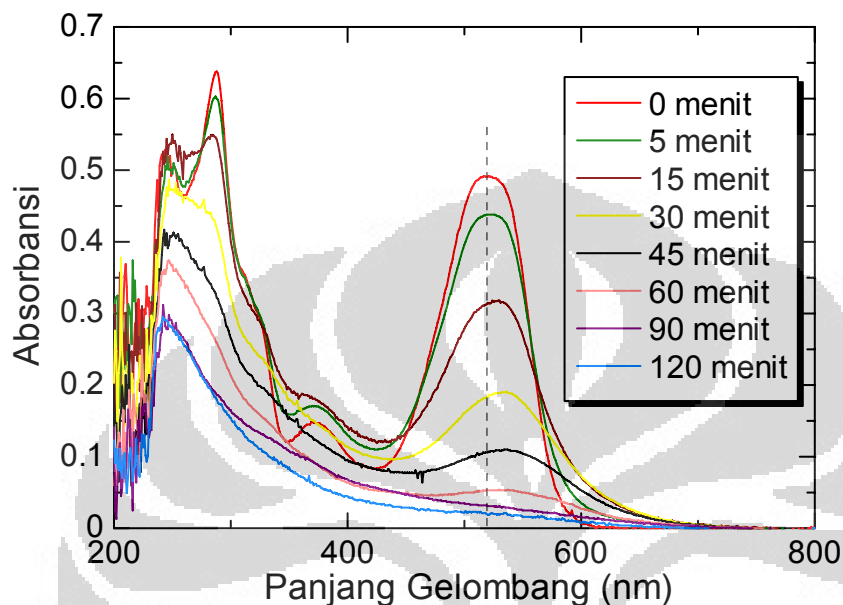
Hasil spektra absorpsi UV-Vis larutan zat warna *Remazol* pada kondisi katalisis ditunjukkan pada Gambar 4.6.



**Gambar 4.6.** Spektra absorpsi larutan zat warna *Remazol*  $2,52 \times 10^{-5}$  M selama 120 menit pada kondisi katalisis.

Dari spektra absorpsi yang ditunjukkan pada Gambar 4.6., dapat dilihat bahwa pada menit ke-5 terjadi kenaikan absorbansi walaupun tidak signifikan. Kenaikan absorbansi ini disebabkan interaksi antara katalis  $\text{TiO}_2$  dan zat warna meningkatkan intensitas absorpsi. Katalis  $\text{TiO}_2$  tanpa diirradiasi sinar UV tidak dapat mendegradasi zat warna karena tidak dapat membentuk pasangan elektron-hole yang berpartisipasi dalam reaksi redoks suatu senyawa organik. Warna larutan zat warna *Remazol* sebelum dan sesudah reaksi, secara visual terlihat tetap sama. pH sebelum dan sesudah reaksi juga tidak mengalami perubahan. Dapat disimpulkan bahwa dengan adanya katalis  $\text{TiO}_2$  tetapi tanpa irradiasi sinar UV, tidak terjadi degradasi zat warna *Remazol*.

Hasil spektra absorpsi UV-Vis larutan zat warna *Remazol* pada kondisi fotokatalisis ditunjukkan pada Gambar 4.7.



**Gambar 4.7.** Spektra absorpsi larutan zat warna *Remazol*  $2,52 \times 10^{-5}$  M selama 120 menit pada kondisi fotokatalisis.

Dari spektra absorpsi yang ditunjukkan pada Gambar 4.7., terlihat adanya penurunan absorbansi disertai dengan pergeseran panjang gelombang maksimum dari 518 nm (0 menit) menjadi 520 nm (5 menit), 526 nm (15 menit), 532 nm (30 menit), 536 nm (45 menit), 538 nm (60 menit), dan kemudian puncak serapan maksimum itu menghilang pada menit ke-90 dan 120. Pergeseran panjang gelombang maksimum ini menunjukkan terbentuknya suatu senyawa organik intermediet selama proses degradasi larutan zat warna *Remazol*. Senyawa organik intermediet yang terbentuk kemungkinan adalah senyawa amina aromatik, benzen sulfonat, benzoquinon, naphthoquinon, serta senyawa-senyawa asam alifatik seperti

asam format dan oksalat.<sup>10</sup> Senyawa organik intermediet ini cenderung tidak stabil dan akan mengalami oksidasi lebih lanjut. Hasil akhir yang diharapkan dari suatu reaksi oksidasi fotokatalisis senyawa organik adalah CO<sub>2</sub> dan H<sub>2</sub>O.

Selain dari perubahan nilai absorbansi, proses degradasi juga dapat dilihat dari perubahan warna dan pH larutan. Warna larutan zat warna *Remazol* semakin memudar seiring dengan bertambahnya waktu irradiasi (Gambar 4.8.).



**Gambar 4.8.** Warna larutan zat warna *Remazol* seiring dengan bertambahnya waktu irradiasi pada kondisi fotokatalisis. (kiri ke kanan: 0, 5, 15, 30, 45, 60, 90, dan 120 menit)

Pengamatan pH larutan zat warna *Remazol* selama proses fotokatalisis menunjukkan bahwa pH larutan cenderung mengalami penurunan seiring dengan bertambahnya waktu irradiasi. Hal ini semakin menegaskan terbentuknya suatu senyawa asam organik seperti telah disebutkan di atas. Perubahan nilai pH dapat dilihat pada Tabel 4.1.



**Tabel 4.1.** pH larutan zat warna *Remazol* seiring dengan bertambahnya waktu irradiasi pada kondisi fotokatalisis.

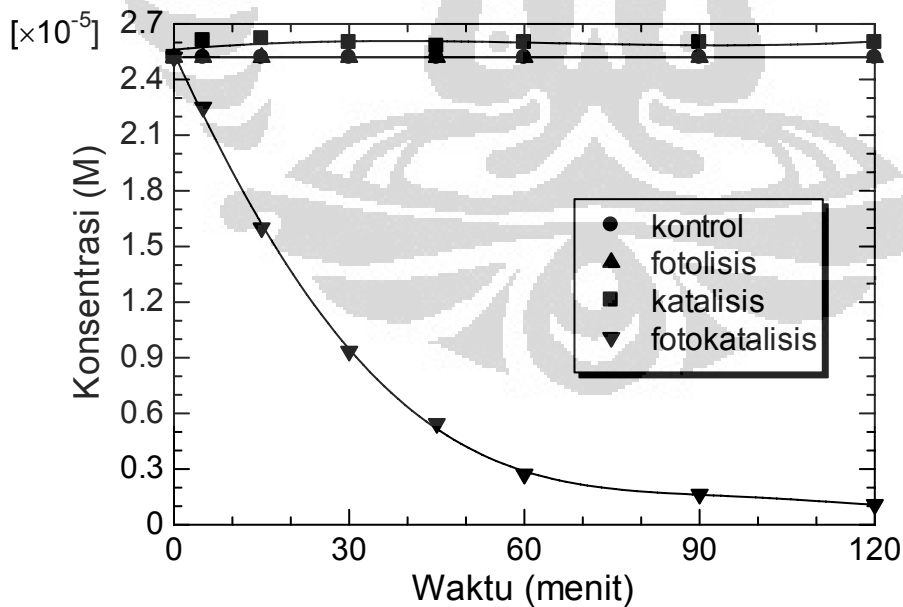
Waktu (menit)	0	5	15	30	45	60	90	120
pH	6,90	6,54	6,54	6,52	6,52	6,45	6,45	6,45

Dari nilai absorbansi yang diperoleh dari spektra absorpsi UV-Vis pada setiap kondisi, dapat dihitung konsentrasi pada tiap menit degradasi dengan menggunakan hukum Lambert-Beer:<sup>11</sup>

$$A = \epsilon \cdot b \cdot C$$

A adalah absorbansi, b adalah tebal kuvet (cm),  $\epsilon$  adalah absorptivitas molar ( $M^{-1}cm^{-1}$ ), dan C adalah konsentrasi larutan (M).

Setelah absorbansi dikonversi menjadi nilai konsentrasi, dapat dibuat perbandingan penurunan konsentrasi dari setiap kondisi (Gambar 4.9.).



**Gambar 4.9.** Kurva penurunan konsentrasi larutan zat warna *Remazol*  $2,52 \times 10^{-5}$  M pada berbagai kondisi terhadap waktu.

Dari Gambar 4.9. dapat dilihat pada kondisi kontrol dan fotolisis konsentrasi larutan zat warna *Remazol* adalah tetap. Sedangkan, pada kondisi katalisis dengan  $\text{TiO}_2$  terlihat adanya sedikit kenaikan konsentrasi dan kemudian cenderung tetap. Kenaikan konsentrasi ini diasumsikan karena terjadinya peningkatan intensitas absorpsi akibat interaksi antara katalis dengan larutan zat warna. Namun, interaksi antara katalis dengan larutan zat warna ini tidak menyebabkan zat warna mengalami proses degradasi karena tidak aktifnya  $\text{TiO}_2$  sebagai katalis pada suhu kamar.  $\text{TiO}_2$  dapat berperan aktif sebagai katalis secara termionik (membutuhkan kalor dan temperatur yang cukup tinggi). Pada kondisi fotokatalisis, terlihat penurunan konsentrasi yang cukup besar. Terjadinya penurunan konsentrasi ini mengindikasikan telah berlangsungnya proses degradasi larutan zat warna. Pada kondisi fotokatalisis, dimana terdapat katalis  $\text{TiO}_2$  yang diirradiasi dengan sinar UV menyebabkan teraktifkannya proses katalisis. Bila energi foton yang diabsorpsi sebanding atau lebih besar dari energi celah, maka elektron ( $e^-$ ) pada pita valensi (*valence band*, VB) akan tereksitasi ke pita konduksi (*conduction band*, CB), dengan meninggalkan lubang positif (*hole*,  $h^+$ ). Lubang positif yang terbentuk berinteraksi dengan air atau ion  $\text{OH}^-$  menghasilkan radikal hidroksil ( $\bullet\text{OH}$ ). Radikal hidroksil ini lah yang akan mendegradasi molekul zat warna menjadi produk akhir yang ramah bagi lingkungan ( $\text{CO}_2$  dan  $\text{H}_2\text{O}$ ).

Dengan mengetahui pengurangan konsentrasi larutan zat warna *Remazol*, dapat diperoleh persentase degradasi (pengurangan) zat warna

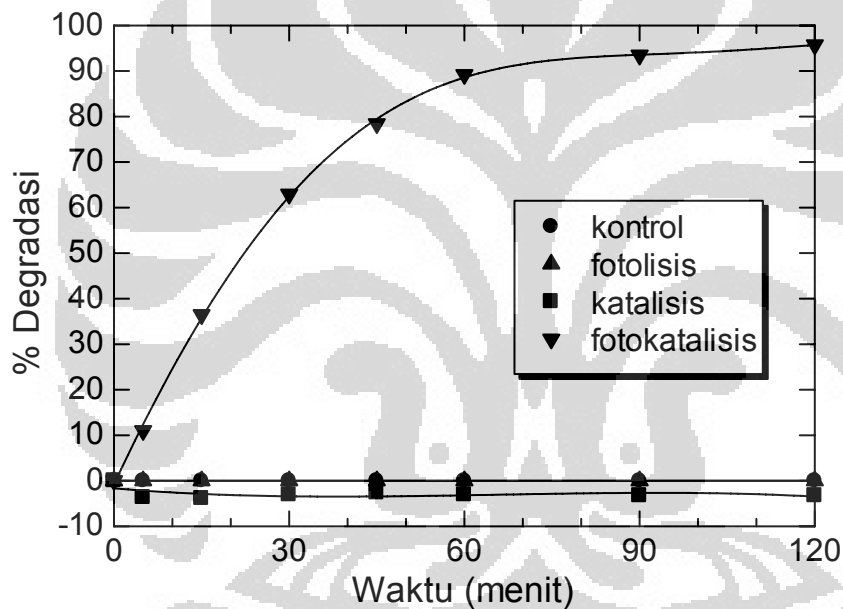
*Remazol* pada setiap selang waktu untuk masing-masing kondisi menggunakan rumus:

$$\% \text{ Degradasi} = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100\%$$

Keterangan:  $C_0$  = konsentrasi awal larutan zat warna *Remazol*

$C_t$  = konsentrasi larutan zat warna *Remazol Red RB 133*

pada waktu tertentu



**Gambar 4.10.** Kurva persentase degradasi larutan zat warna *Remazol*  $2,52 \times 10^{-5}$  M pada berbagai kondisi terhadap waktu.

Dari Gambar 4.10. di atas, dapat dilihat bahwa larutan zat warna *Remazol* tidak terdegradasi dalam waktu 120 menit pada kondisi kontrol dan fotolisis. Sedangkan, pada kondisi katalisis dengan  $\text{TiO}_2$ , persentase degradasinya menunjukkan angka negatif. Angka negatif ini timbul akibat meningkatnya absorbansi larutan zat warna akibat intensitas absorpsi yang

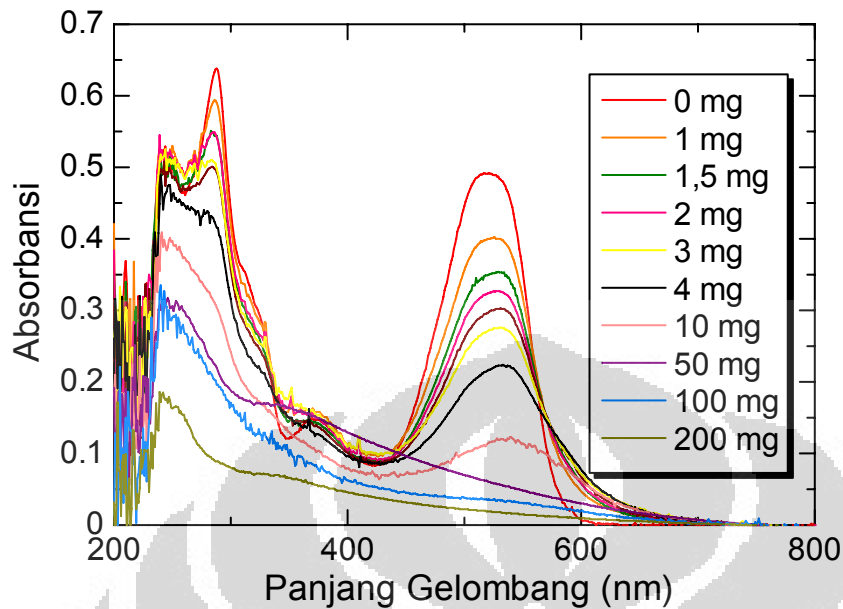
meningkat. Sehingga setelah nilai absorbansi ini dikonversikan menjadi konsentrasi, konsentrasi larutan zat warna menjadi meningkat walaupun tidak signifikan. Akibatnya, persentase degradasi menjadi bernilai negatif. Dapat disimpulkan, tidak terjadi degradasi larutan zat warna *Remazol* dalam waktu 120 menit pada kondisi katalisis. Sedangkan pada kondisi fotokatalisis, persentase larutan zat warna *Remazol* yang terdegradasi semakin meningkat seiring dengan bertambahnya waktu irradiasi dan mencapai 95,72% dalam waktu 120 menit. Hal ini membuktikan bahwa proses fotokatalisis dengan menggunakan katalis  $\text{TiO}_2$  dan irradiasi sinar UV memegang peranan penting dalam proses degradasi larutan zat warna *Remazol*.

### **4.3. Parameter yang Mempengaruhi Proses Degradasi**

#### **4.3.1. Pengaruh Jumlah $\text{TiO}_2$**

Untuk melihat pengaruh jumlah  $\text{TiO}_2$  terhadap proses degradasi fotokatalitik larutan zat warna *Remazol*, dilakukan pengujian dengan memvariasikan jumlah  $\text{TiO}_2$  0,0; 1,0; 1,5; 2,0; 2,5; 3,0; 4,0; 10,0; 50,0; 100,0; dan 200,0 mg. Variasi jumlah  $\text{TiO}_2$  tersebut diuji pada larutan zat warna dengan konsentrasi  $2,52 \times 10^{-5}$  M dan waktu irradiasi selama 3 jam.

Hasil pengujian berupa spektra absorpsi UV-Vis ditunjukkan pada Gambar 4.11.

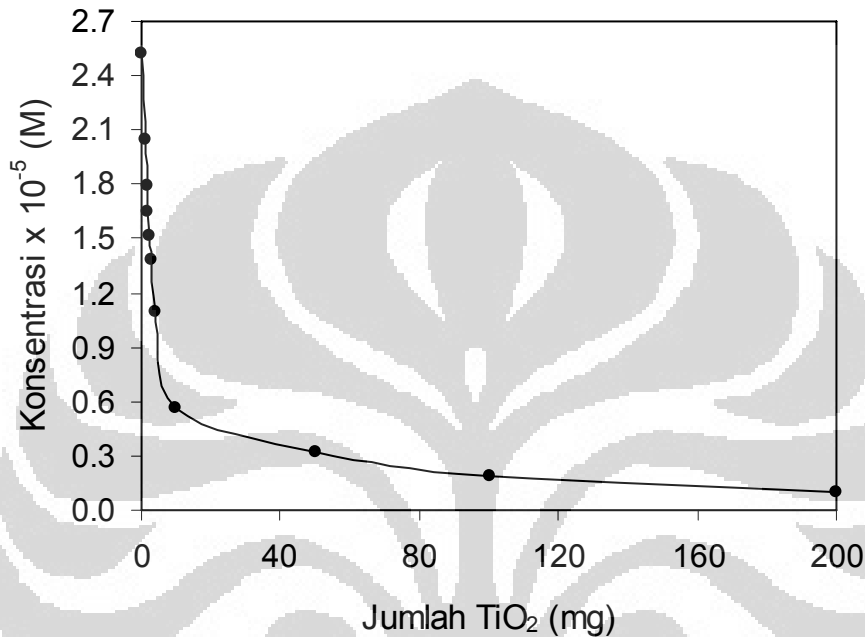


**Gambar 4.11.** Spektra absorpsi larutan zat warna *Remazol* pada berbagai variasi jumlah TiO<sub>2</sub>: C<sub>0</sub> = 2,52x10<sup>-5</sup> M; waktu irradiasi = 3 jam.

Dari Gambar 4.11. dapat dilihat bahwa terjadi penurunan absorbansi pada berbagai variasi jumlah TiO<sub>2</sub> setelah diiradiasi selama 3 jam. Pada penggunaan TiO<sub>2</sub> sebanyak 1-10 mg, terlihat penurunan absorbansi yang disertai dengan pergeseran panjang gelombang. Pergeseran panjang gelombang ini menandakan bahwa molekul zat warna mulai terdegradasi membentuk senyawa intermediet. Penggunaan TiO<sub>2</sub> yang semakin banyak yaitu 50, 100, dan 200 mg menyebabkan hilangnya puncak serapan pada panjang gelombang maksimum yang menandakan bahwa proses degradasi berlangsung lebih optimal dibandingkan penggunaan TiO<sub>2</sub> dalam jumlah sedikit.

Nilai absorbansi pada panjang gelombang maksimum (518 nm) yang diperoleh dari spektra absorpsi UV-Vis dikonversi menjadi nilai konsentrasi, M

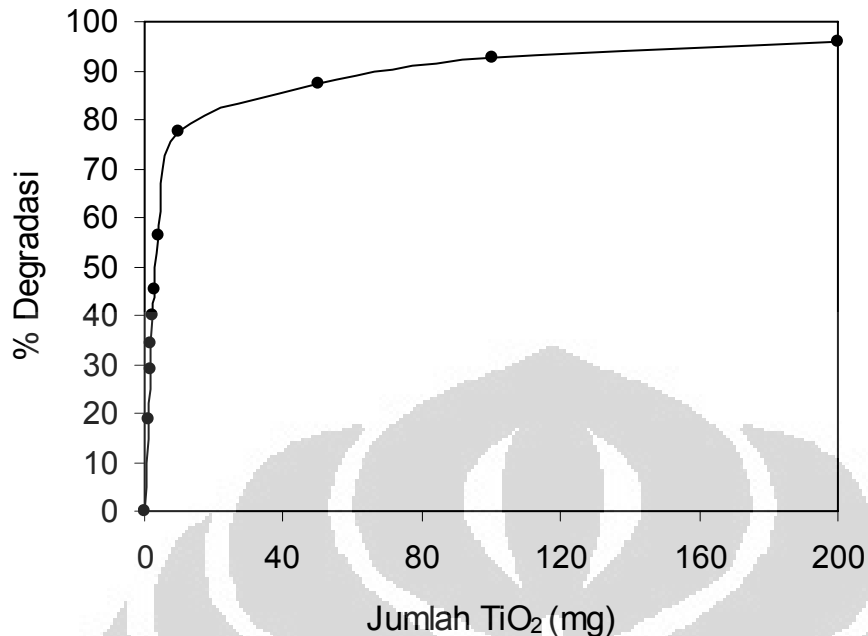
sehingga dapat dilihat penurunan konsentrasi larutan zat warna *Remazol* terhadap jumlah  $\text{TiO}_2$  yang digunakan pada proses degradasi fotokatalitik (Gambar 4.12.).



**Gambar 4.12.** Kurva penurunan konsentrasi larutan zat warna *Remazol* pada berbagai variasi jumlah  $\text{TiO}_2$ :  $C_0 = 2,52 \times 10^{-5}$  M; waktu irradiasi = 3 jam.

Dari Gambar 4.12. dapat dilihat bahwa terjadi penurunan konsentrasi larutan zat warna yang cukup linear pada penggunaan  $\text{TiO}_2$  di bawah 10 mg, dan kelinearan itu berkurang ketika jumlah  $\text{TiO}_2$  yang digunakan semakin meningkat ( 50, 100, dan 200 mg).

Untuk menentukan jumlah  $\text{TiO}_2$  yang digunakan dalam proses degradasi fotokatalitik larutan zat warna *Remazol*, nilai penurunan konsentrasi larutan dikonversi menjadi persentase degradasi (Gambar 4.13.).



**Gambar 4.13.** Kurva persentase degradasi larutan zat warna *Remazol* pada berbagai variasi jumlah TiO<sub>2</sub>: C<sub>0</sub> = 2,52x10<sup>-5</sup> M; waktu irradiasi = 3 jam.

Dari Gambar 4.13. dapat dilihat bahwa persentase degradasi larutan zat warna *Remazol* semakin meningkat seiring dengan bertambahnya jumlah TiO<sub>2</sub> dan mencapai 95,93% pada saat penggunaan 200 mg TiO<sub>2</sub>.

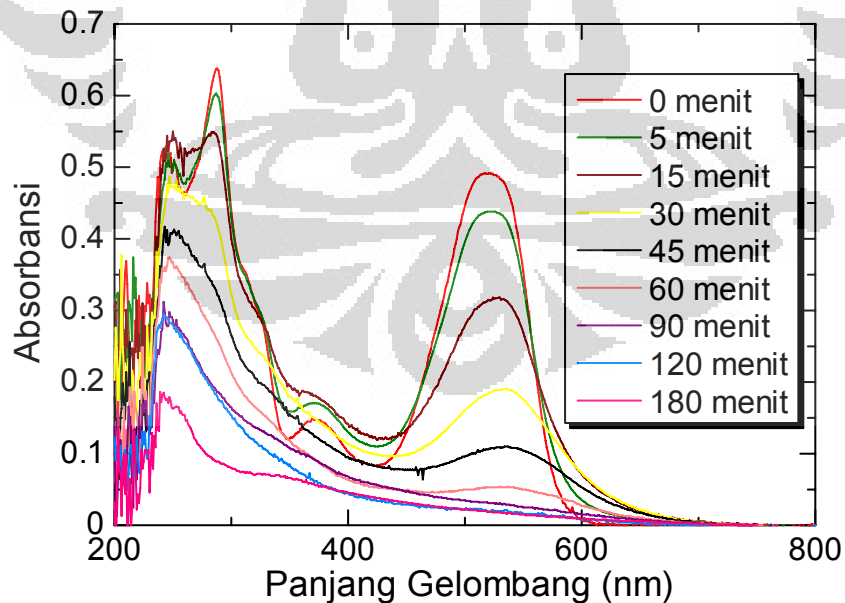
Peningkatan persentase degradasi ini dikarenakan dengan meningkatnya jumlah TiO<sub>2</sub> berarti semakin banyak pula sisi aktif permukaan TiO<sub>2</sub> sehingga jumlah foton yang dapat diabsorpsi dan jumlah molekul zat warna yang dapat diadsorpsi semakin meningkat. Peningkatan jumlah foton yang dapat diabsorpsi menyebabkan semakin banyak elektron (e<sup>-</sup>) pada pita valensi (*valence band*, VB) yang akan tereksitasi ke pita konduksi (*conduction band*, CB), dengan meninggalkan lubang positif (*hole*, h<sup>+</sup>). Lubang positif yang terbentuk berinteraksi dengan air atau ion OH<sup>-</sup> menghasilkan radikal hidroksil (•OH<sup>-</sup>), dimana radikal hidroksil ini lah yang nantinya akan mendegradasi

molekul zat warna. Sedangkan dengan meningkatnya jumlah molekul zat warna yang dapat diadsorpsi pada permukaan katalis akan meningkatkan efisiensi proses degradasi. Disimpulkan bahwa jumlah  $\text{TiO}_2$  yang digunakan pada proses degradasi larutan zat warna *Remazol* adalah sebanyak 200 mg.

#### 4.3.2. Pengaruh Waktu Irradiasi

Untuk melihat pengaruh waktu irradiasi terhadap proses degradasi, dilakukan pengujian dengan memvariasikan waktu irradiasi 0; 5; 15; 30; 45; 60; 90; 120 dan 180 menit. Variasi waktu irradiasi tersebut diuji pada larutan zat warna dengan konsentrasi  $2,52 \times 10^{-5}$  M dan jumlah  $\text{TiO}_2$  sebanyak 200mg

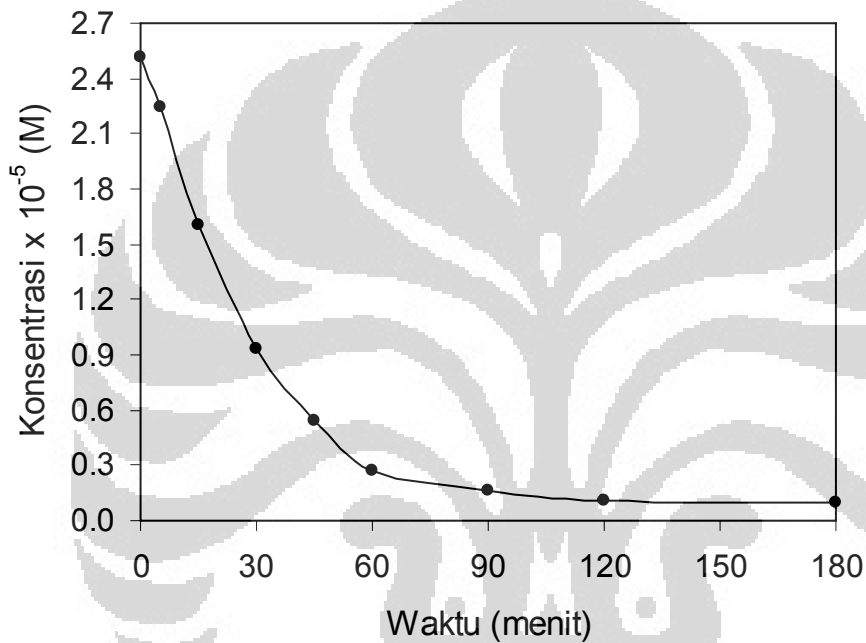
Hasil pengujian berupa spektra absorpsi UV-Vis ditunjukkan pada Gambar 4.14.



**Gambar 4.14.** Spektra absorpsi larutan zat warna *Remazol* pada berbagai variasi waktu irradiasi:  $C_o = 2,52 \times 10^{-5}$  M;  $\text{TiO}_2 = 200$  mg.



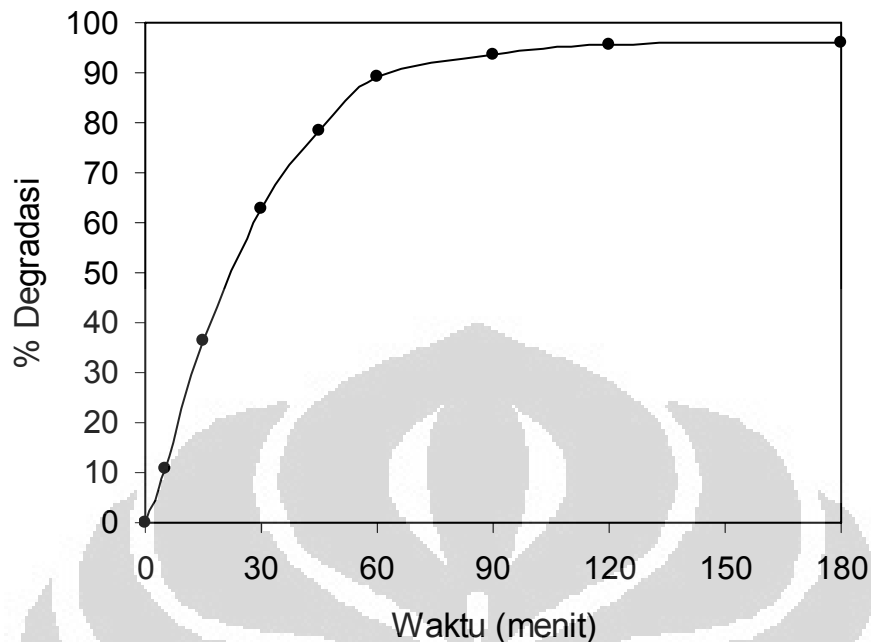
Nilai absorbansi pada panjang gelombang maksimum (518 nm) yang diperoleh dari spektra absorpsi UV-Vis dikonversi menjadi nilai konsentrasi, M sehingga dapat dilihat penurunan konsentrasi larutan zat warna *Remazol* terhadap waktu irradiasi yang digunakan pada proses degradasi fotokatalitik (Gambar 4.15.).



**Gambar 4.15.** Kurva penurunan konsentrasi larutan zat warna *Remazol* pada berbagai variasi waktu irradiasi:  $C_0 = 2,52 \times 10^{-5}$  M;  $TiO_2 = 200$  mg.

Dari Gambar 4.15. dapat dilihat bahwa terjadi penurunan konsentrasi larutan zat warna yang cukup signifikan saat diirradiasi selama 60 menit dan mulai berkurang saat 90, 120, dan 180 menit.

Untuk menentukan waktu irradiasi yang digunakan dalam proses degradasi fotokatalitik larutan zat warna *Remazol*, nilai penurunan konsentrasi larutan dikonversi menjadi persentase degradasi (Gambar 4.16.).



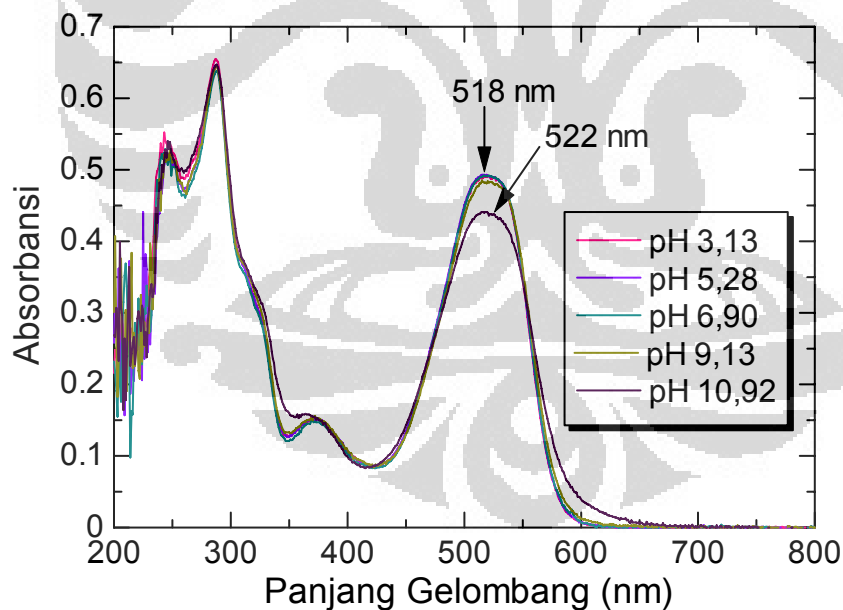
**Gambar 4.16.** Kurva persentase degradasi larutan zat warna *Remazol* pada berbagai variasi waktu irradiasi:  $C_0 = 2,52 \times 10^{-5}$  M;  $TiO_2 = 200$  mg.

Dari Gambar 4.16 dapat dilihat bahwa persentase degradasi larutan zat warna *Remazol* semakin meningkat seiring dengan bertambahnya waktu irradiasi. Persentase degradasi larutan zat warna *Remazol* pada waktu irradiasi 120 menit adalah sebesar 95,72%. Sedangkan persentase degradasi larutan zat warna *Remazol* pada waktu irradiasi 180 menit adalah sebesar 95,93%. Dapat dilihat bahwa perbedaan nilai persentase degradasi pada waktu irradiasi 120 dan 180 menit tidak berbeda secara signifikan. Dapat disimpulkan waktu irradiasi yang digunakan untuk proses degradasi fotokatalitik larutan zat warna *Remazol* adalah 120 menit (2 jam).

### 4.3.3. Pengaruh pH

Parameter lain yang juga penting dalam suatu proses degradasi fotokatalitik adalah pH. Untuk melihat pengaruh pH terhadap proses degradasi fotokatalitik larutan zat warna *Remazol*, dilakukan pengujian dengan memvariasikan pH 3,13; 5,28; 6,90; 9,13 dan 10,92. Variasi pH tersebut diuji pada larutan zat warna dengan konsentrasi  $2,52 \times 10^{-5}$  M menggunakan 200 mg  $\text{TiO}_2$  dan waktu irradiasi selama 120 menit.

Untuk mengetahui kestabilan dari larutan zat warna *Remazol* terhadap pH, maka absorbansi dari larutan awal diukur terlebih dahulu menggunakan spektrofotometer UV-Vis.



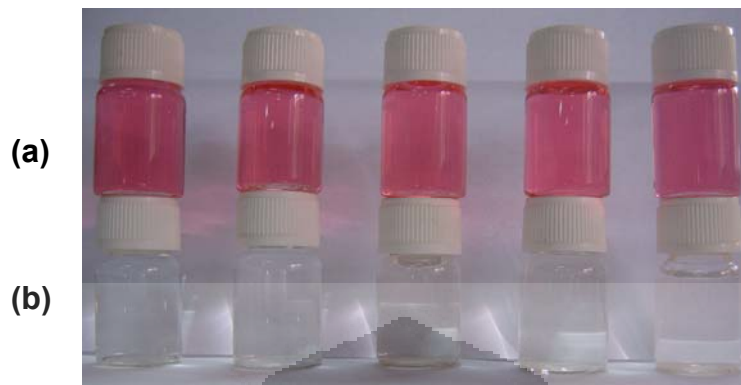
**Gambar 4.17.** Spektra absorpsi larutan zat warna *Remazol*  $2,52 \times 10^{-5}$  M sebelum irradiasi pada berbagai variasi pH.

Dari Gambar 4.17 dapat dilihat bahwa absorbansi dan panjang gelombang maksimum larutan zat warna *Remazol* pada pH 3,13; 5,28; 6,90; dan 9,13 relatif sama. Hal ini berarti larutan zat warna *Remazol* cukup stabil pada range pH tersebut. Sedangkan pada pH 10,92, terjadi penurunan absorbansi dan pergeseran panjang gelombang maksimum dari 518 nm menjadi 522 nm. Hal ini berarti larutan zat warna *Remazol* tidak stabil pada pH 10,92. Ini mungkin disebabkan oleh banyaknya konsentrasi  $\text{OH}^-$  dalam larutan sehingga mempengaruhi struktur molekul dari zat warna *Remazol*. Ketidakstabilan dari molekul zat warna juga dapat diamati secara visual melalui perubahan warna larutan (Gambar 4.18).



**Gambar 4.18.** Warna larutan *Remazol* pada pH 6,90 dan 10,92.

Selanjutnya, larutan zat warna *Remazol* pada berbagai variasi pH tersebut diuji dengan menggunakan 200 mg  $\text{TiO}_2$  dan waktu irradiasi selama 120 menit. Warna larutan zat warna *Remazol* sebelum dan sesudah irradiasi dapat dilihat pada Gambar 4.19.



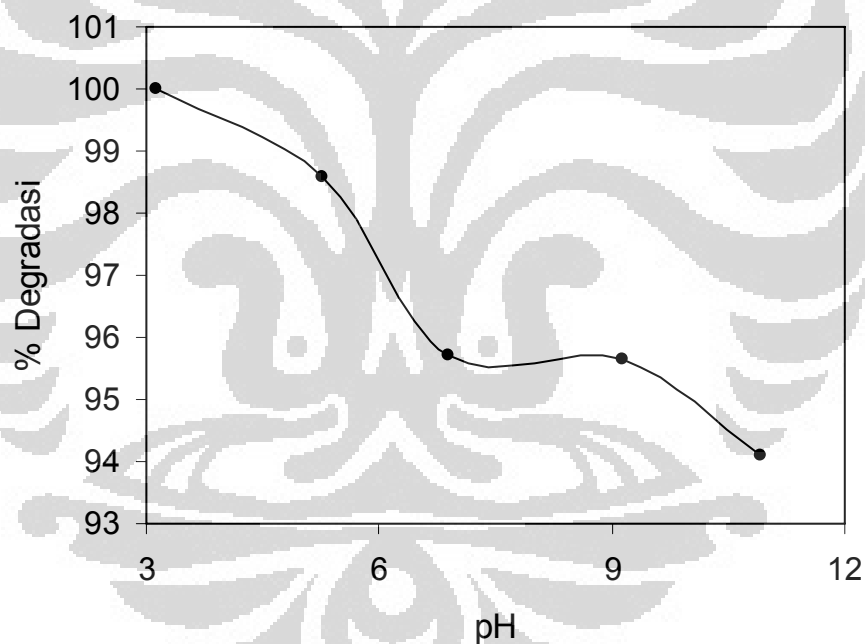
**Gambar 4.19.** Warna larutan zat warna *Remazol* sebelum (a) dan sesudah iradiasi (b);  $C_0 = 2,52 \times 10^{-5}$  M;  $TiO_2 = 200$  mg, waktu iradiasi = 120 menit. (kiri ke kanan: pH 3,13; 5,28; 6,90; 9,13 dan 10,92).

Dari Gambar 4.19. dapat dilihat bahwa warna larutan zat warna *Remazol* sebelum dan sesudah iradiasi mengalami perubahan, yang menandakan terjadinya proses degradasi. Namun, sukar ditentukan besarnya persentase degradasi dari masing-masing pH karena warna larutan pada akhir reaksi yang tampak oleh mata cenderung sama (bening). Untuk mengatasi permasalahan ini, dilakukan pengamatan pada spektra absorpsi larutan zat warna *Remazol*. Hasil pengujian berupa spektra absorpsi UV-*Vis* sebelum dan sesudah iradiasi dapat dilihat pada Lampiran 2.

Nilai absorbansi pada panjang gelombang maksimum (518 nm) yang diperoleh dari spektra absorpsi UV-*Vis* lalu dikonversi menjadi nilai konsentrasi, M dan persentase degradasi untuk menentukan pH yang digunakan untuk proses degradasi larutan zat warna *Remazol* (Tabel 4.2. dan Gambar 4.20).

**Tabel 4.2.** Nilai persentase degradasi larutan zat warna *Remazol* pada berbagai variasi pH.

pH	$C_o$ (M)	$C_t$ (M)	% degradasi
3,13	$2,52 \times 10^{-5}$	0	100
5,28	$2,52 \times 10^{-5}$	$3,60 \times 10^{-7}$	98,57
6,90	$2,52 \times 10^{-5}$	$1,080 \times 10^{-6}$	95,72
9,13	$2,48 \times 10^{-5}$	$1,08 \times 10^{-6}$	95,64
10,92	$2,27 \times 10^{-5}$	$1,34 \times 10^{-6}$	94,10



**Gambar 4.20.** Kurva persentase degradasi larutan zat warna *Remazol* pada berbagai variasi pH:  $C_o = 2,52 \times 10^{-5}$  M;  $TiO_2 = 200$  mg, waktu irradiasi = 120 menit.

Dari Tabel 4.2 dan Gambar 4.20 dapat dilihat bahwa persentase degradasi larutan zat warna *Remazol* mencapai 100% pada pH 3,13 dan

kemudian cenderung menurun seiring dengan meningkatnya pH. Hal ini dipengaruhi oleh struktur molekul zat warna *Remazol* dan muatan permukaan katalis  $\text{TiO}_2$ . Point of zero charge (pzc) untuk  $\text{TiO}_2$  adalah pH 6,8 sehingga pada pH asam ( $\text{pH} < \text{pzc}$ ), permukaan katalis akan bermuatan positif sedangkan pada pH basa ( $\text{pH} > \text{pzc}$ ), permukaan katalis akan bermuatan negatif.<sup>10</sup>



*Remazol* merupakan zat warna dengan gugus sulfonat yang bermuatan negatif sehingga pada pH asam, zat warna ini akan mengalami tarik menarik muatan dengan permukaan katalis  $\text{TiO}_2$  mengakibatkan proses adsorpsi lebih mudah terjadi dan meningkatkan efisiensi proses degradasi fotokatalitik. Selain itu, pH asam juga dapat menyebabkan terbentuknya radikal hidroksil ( $\bullet\text{OH}$ ) seperti tampak pada persamaan berikut:



Sedangkan pada pH basa, terjadi tolak menolak muatan antara zat warna dengan permukaan katalis  $\text{TiO}_2$  sehingga menghambat proses adsorpsi dan menurunkan efisiensi proses degradasi fotokatalitik.

Oleh karena itu, pH 3,13 ditentukan sebagai pH yang digunakan untuk proses degradasi fotokatalitik larutan zat warna *Remazol*.

#### 4.3.4. Pengaruh Konsentrasi Larutan Zat Warna *Remazol*

Untuk melihat pengaruh konsentrasi larutan zat warna *Remazol* terhadap proses degradasi, dilakukan uji degradasi pada berbagai variasi larutan zat warna *Remazol* dengan menggunakan jumlah  $\text{TiO}_2$ , waktu irradiasi, dan pH yang telah ditentukan sebelumnya. Konsentrasi larutan zat warna *Remazol* divariasikan menjadi  $5,04 \times 10^{-6}$  M;  $9,87 \times 10^{-6}$  M;  $2,52 \times 10^{-5}$  M;  $5,02 \times 10^{-5}$  M; dan  $9,86 \times 10^{-5}$  M. Larutan-larutan tersebut dibuat pada pH 3 dan diuji menggunakan 200 mg  $\text{TiO}_2$  dengan waktu irradiasi selama 120 menit. Warna larutan zat warna *Remazol* sebelum dan sesudah irradiasi dapat dilihat pada Gambar 4.21.



**Gambar 4.21.** Warna larutan zat warna *Remazol* sebelum (a) dan sesudah irradiasi (b):  $\text{TiO}_2 = 200$  mg, waktu irradiasi = 120 menit,  $\text{pH} \approx 3$ . (kiri ke kanan:  $C_0 = 5,04 \times 10^{-6}$  M;  $9,87 \times 10^{-6}$  M;  $2,52 \times 10^{-5}$  M;  $5,02 \times 10^{-5}$  M; dan  $9,86 \times 10^{-5}$  M).

Dari Gambar 4.21. dapat dilihat bahwa warna larutan zat warna *Remazol* sebelum dan sesudah irradiasi mengalami perubahan, yang menandakan terjadinya proses degradasi. Pada larutan zat warna *Remazol*



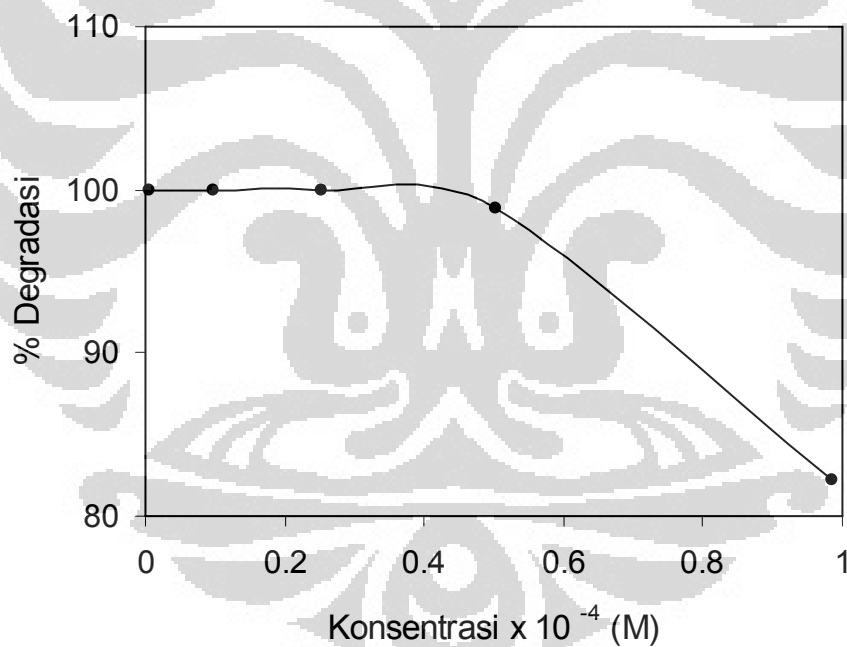
dengan konsentrasi awal  $5,04 \times 10^{-6}$  M;  $9,87 \times 10^{-6}$  M; dan  $2,52 \times 10^{-5}$  M, warna akhir larutan sesudah iradiasi menjadi bening. Sedangkan pada larutan zat warna *Remazol* dengan konsentrasi awal  $5,02 \times 10^{-5}$  M dan  $9,86 \times 10^{-5}$  M, warna akhir larutan sesudah iradiasi masih berwarna. Bening kemerahan untuk larutan zat warna *Remazol* dengan konsentrasi awal  $5,02 \times 10^{-5}$  M dan ungu untuk larutan zat warna *Remazol* dengan konsentrasi awal  $9,86 \times 10^{-5}$  M. Tersisanya warna pada larutan akhir zat warna *Remazol* sesudah iradiasi mengindikasikan belum sempurnanya proses degradasi. Untuk mengetahui secara jelas persentase degradasi dari masing-masing konsentrasi, dilakukan pengamatan spektra absorpsi UV-Vis larutan zat warna *Remazol*. Hasil pengujian berupa spektra absorpsi UV-Vis sebelum dan sesudah iradiasi dapat dilihat pada Lampiran 3. Sedangkan warna larutan zat warna *Remazol* setiap selang waktu iradiasi tertentu dapat dilihat pada Lampiran 4.

Nilai absorbansi pada panjang gelombang maksimum (518 nm) yang diperoleh dari spektra absorpsi UV-Vis dikonversi menjadi nilai konsentrasi, M dan persentase degradasi untuk menentukan konsentrasi *Remazol* maksimum bagi proses degradasi fotokatalitik (Tabel 4.3. dan Gambar 4.22).

Dari Tabel 4.3 dan Gambar 4.22 dapat dilihat bahwa persentase degradasi larutan zat warna *Remazol* mencapai 100% untuk konsentrasi awal sebesar  $5,04 \times 10^{-6}$  M;  $9,87 \times 10^{-6}$  M; dan  $2,52 \times 10^{-5}$  M. Lalu menurun menjadi 98,87% untuk konsentrasi awal sebesar  $5,02 \times 10^{-5}$  M dan 82,23% untuk konsentrasi awal sebesar  $9,86 \times 10^{-5}$  M.

**Tabel 4.3.** Nilai persentase degradasi larutan zat warna *Remazol* pada berbagai variasi konsentrasi.

Co (M)	Ct (M)	% degradasi
$5,04 \times 10^{-6}$	0	100
$9,87 \times 10^{-6}$	0	100
$2,52 \times 10^{-5}$	0	100
$5,02 \times 10^{-5}$	$5,65 \times 10^{-7}$	98,87
$9,86 \times 10^{-5}$	$1,75 \times 10^{-5}$	82,23



**Gambar 4.22.** Kurva persentase degradasi larutan zat warna *Remazol* pada berbagai variasi konsentrasi:  $\text{TiO}_2 = 200$  mg, waktu irradiasi = 120 menit,  $\text{pH} \approx 3$ .

Menurunnya persentase degradasi untuk konsentrasi awal sebesar  $5,02 \times 10^{-5}$  M dan  $9,86 \times 10^{-5}$  M mungkin disebabkan oleh efek penyaringan

sinar UV oleh molekul zat warna itu sendiri (*UV-screening effect*). Pada larutan zat warna dengan konsentrasi tinggi, sejumlah tertentu sinar UV mungkin diserap lebih banyak oleh molekul zat warna daripada oleh partikel TiO<sub>2</sub> sehingga mengurangi konsentrasi •OH dan O<sub>2</sub><sup>-</sup> dan menyebabkan penurunan efisiensi dari reaksi katalitik.<sup>10</sup>

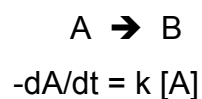
Oleh karena itu, konsentrasi larutan zat warna *Remazol* yang masih bisa didegradasi secara maksimum pada proses fotokatalitik ini adalah sebesar  $2,52 \times 10^{-5}$  M.

#### 4.4. Penentuan Nilai Tetapan Laju Degradasi ( $k_d$ )

Ada beberapa metode untuk menentukan nilai tetapan laju degradasi ( $k_d$ ). Pada penelitian ini digunakan tiga metode penentuan nilai tetapan laju degradasi, yaitu: metode orde satu, metode Langmuir-Hinshelwood, dan metode laju reaksi awal (*initial rate*).

##### 4.4.1. Metode Orde Satu

Pada penelitian ini, metode orde satu digunakan untuk menentukan nilai tetapan laju degradasi ( $k_d$ ), karena reaksi degradasi yang terjadi pada setiap kondisi hanya berasal dari zat warna *Remazol* saja. Hal ini dapat dibuktikan dengan menggunakan persamaan orde satu berikut:



$$\int dA/[A] = - \int k dt$$

$$\ln ([At]/ [A0]) = - kt$$

$$([At]/ [A0]) = e^{-kt}$$

$$[At] = [A0] e^{-kt} \quad (4.1)$$

$$y = b e^{-cx}$$

Reaksi dapat dibuktikan berorde satu apabila plot antara konsentrasi waktu t ([At]) terhadap waktu reaksi (t) menghasilkan garis yang linear, sesuai dengan persamaan 4.1. diatas. Kurva pengaluran konsentrasi terhadap waktu untuk kondisi fotokatalisis pada berbagai variasi konsentrasi dapat dilihat pada Lampiran 5. Dari kurva tersebut didapat nilai tetapan laju degradasi ( $k_d$ ) yang dirangkum pada Tabel 4.4.

**Tabel 4.4.** Nilai tetapan laju degradasi untuk setiap variasi konsentrasi larutan zat warna *Remazol* menggunakan metode orde satu.

$C_o$ (M)	$k_d$ ( $M^{-1}menit^{-1}$ )
$5,04 \times 10^{-6}$	$3,63 \times 10^{-1}$
$9,87 \times 10^{-6}$	$2,33 \times 10^{-1}$
$2,52 \times 10^{-5}$	$7,96 \times 10^{-2}$
$5,02 \times 10^{-5}$	$3,43 \times 10^{-2}$
$9,86 \times 10^{-5}$	$1,41 \times 10^{-2}$

#### 4.4.2. Metode Langmuir-Hinshelwood

Metode Langmuir-Hinshelwood mengungkapkan ketergantungan tingkat pelingkupan permukaan katalis dengan tetapan adsorpsi polutan organik pada permukaan katalis, seperti tertera di bawah ini:

$$-\frac{d[\text{Red}]}{dt} = k_d \times \frac{K_\gamma \text{Coks}}{1 + K_\gamma \text{Coks}} \times \frac{K_\gamma \text{Cred}}{1 + K_\gamma \text{Cred}} \quad (4.2)$$

Keterangan:

Red : spesi reduktor

Oks : spesi oksidator

C : konsentrasi

$\gamma$  : koefisien aktifitas

K : koefisien Langmuir

$K_d$  : konstanta laju reaksi

Persamaan 4.2. dapat disederhanakan dengan asumsi bahwa konsentrasi spesi oksidator (Coks), dalam hal ini  $\text{O}_2$ , dianggap konstan.

Sehingga persamaan 4.2. berubah menjadi:

$$-\frac{d[\text{Red}]}{dt} = k' \times \frac{K_\gamma \text{Cred}}{1 + K_\gamma \text{Cred}} \quad (4.3)$$

Dengan memasukkan nilai  $\gamma$  ke dalam koefisien Langmuir, maka persamaan 4.3. menjadi:

$$-\frac{d[\text{Red}]}{dt} = \frac{k' K' \text{Cred}}{1 + K' \text{Cred}} \quad (4.4)$$

kemudian dapat disusun ulang menjadi:

$$\frac{1 + K' C_{red}}{K' C_{red}} d[Red] = -k' dt \quad (4.5)$$

Integrasi persamaan 4.5. menghasilkan persamaan:

$$\left(\frac{1}{K'} \ln C_t\right) - \left(\frac{1}{K'} \ln C_o\right) + (C_t - C_o) = -k' t \quad (4.6)$$

Persamaan 4.6. dapat disederhanakan menjadi:

$$\left(\frac{1}{K'} \ln \frac{C_o}{C_t}\right) = k' t + (C_t - C_o) \quad (4.7)$$

Dengan asumsi bahwa adsorpsi isoterm Langmuir berlaku untuk reaksi di permukaan dan  $k'$  adalah konstanta orde satu (jika konsentrasi yg digunakan rendah,  $C \ll 1$ ), maka bentuk akhir dari persamaan tersebut dapat dituliskan sebagai berikut:

$$\ln \frac{C_o}{C_t} = k' t \quad (4.8)$$

Bila reaksi yang terjadi pada penelitian ini merupakan reaksi orde pertama, maka dengan pengaluran antara  $\ln C_o/C_t$  terhadap waktu reaksi ( $t$ ) akan menghasilkan garis yang linear, sesuai dengan persamaan 4.8. diatas. Kurva pengaluran konsentrasi terhadap waktu untuk kondisi fotokatalisis pada berbagai variasi konsentrasi dapat dilihat pada Lampiran 6. Dari kurva tersebut diperoleh nilai tetapan laju degradasi ( $k_d$ ) yang dirangkum dan

dibandingkan terhadap nilai tetapan laju degradasi ( $k_d$ ) yang diperoleh menggunakan metode orde satu (Tabel 4.5).

**Tabel 4.5.** Nilai tetapan laju degradasi untuk setiap variasi konsentrasi larutan zat warna *Remazol* menggunakan metode orde satu dan Langmuir-Hinshelwood.

$C_o$ (M)	$k_d$ (orde 1) ( $M^{-1}menit^{-1}$ )	$K_d$ (L-H) ( $M^{-1}menit^{-1}$ )	$k_d$ rata-rata ( $M^{-1}menit^{-1}$ )
$5,04 \times 10^{-6}$	$3,63 \times 10^{-1}$	$3,62 \times 10^{-1}$	$3,63 \times 10^{-1} \pm 7,07 \times 10^{-4}$
$9,87 \times 10^{-6}$	$2,33 \times 10^{-1}$	$2,39 \times 10^{-1}$	$2,36 \times 10^{-1} \pm 4,24 \times 10^{-3}$
$2,52 \times 10^{-5}$	$7,96 \times 10^{-2}$	$8,27 \times 10^{-2}$	$8,12 \times 10^{-2} \pm 2,19 \times 10^{-3}$
$5,02 \times 10^{-5}$	$3,43 \times 10^{-2}$	$3,75 \times 10^{-2}$	$3,59 \times 10^{-2} \pm 2,26 \times 10^{-3}$
$9,86 \times 10^{-5}$	$1,41 \times 10^{-2}$	$1,45 \times 10^{-2}$	$1,43 \times 10^{-2} \pm 2,83 \times 10^{-4}$

Nilai tetapan laju degradasi yang diperoleh menggunakan metode orde satu dan Langmuir-Hinshelwood merupakan nilai tetapan laju degradasi observasi ( $k_{obs}$ ). Dari tabel 4.5. dapat dilihat bahwa nilai tetapan laju degradasi semakin kecil dengan meningkatnya konsentrasi larutan zat warna *Remazol*, yang mengindikasikan bahwa proses degradasi fotokatalitik berlangsung lebih cepat pada larutan zat warna dengan konsentrasi lebih rendah. Hal ini disebabkan dengan menggunakan katalis  $TiO_2$  yang sama jumlahnya, maka sisi aktif permukaan  $TiO_2$  untuk proses degradasi juga akan berjumlah sama. Sehingga larutan zat warna *Remazol* dengan konsentrasi yang lebih rendah akan teradsorpsi seluruhnya pada permukaan  $TiO_2$

mengakibatkan proses fotokatalitik akan berlangsung lebih efisien. Pada larutan zat warna *Remazol* dengan konsentrasi yang lebih tinggi, kemungkinan molekul zat warna tersebut tidak teradsorpsi seluruhnya akibat terbatasnya jumlah sisi aktif permukaan  $\text{TiO}_2$  sehingga menurunkan efisiensi proses fotokatalitik. Selain itu, pada larutan zat warna *Remazol* dengan konsentrasi tinggi, sejumlah tertentu sinar UV mungkin diserap lebih banyak oleh molekul zat warna daripada oleh partikel  $\text{TiO}_2$  sehingga mengurangi konsentrasi  $\cdot\text{OH}$  dan  $\text{O}_2^{\cdot-}$  yang akhirnya juga menyebabkan penurunan efisiensi proses fotokatalitik. Efisiensi proses fotokatalitik ini berkaitan erat dengan nilai tetapan laju degradasi. Bila efisiensi proses fotokatalitik meningkat, maka nilai tetapan laju degradasi pun akan meningkat. Demikian pula sebaliknya.

#### 4.4.3. Metode Laju Reaksi Awal (*Initial Rate*)

Metode laju reaksi awal (*initial rate*) merupakan metode yang digunakan untuk menentukan nilai tetapan laju degradasi dengan melakukan variasi konsentrasi awal larutan terlebih dahulu. Dari setiap variasi konsentrasi awal akan diperoleh nilai laju degradasi awal ( $r_d^0$ ) dari masing-masing konsentrasi, sesuai dengan persamaan berikut:

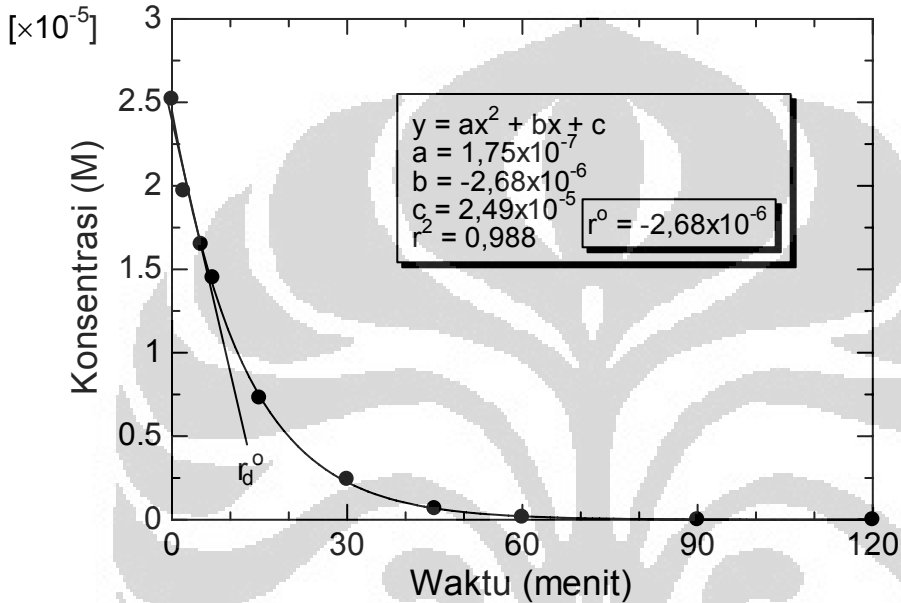
$$y = ax^2 + bx + c$$

$$dy/dx = 2ax + b$$

jika  $x = 0$ , maka:  $dy/dx = b$



Nilai  $b$  menyatakan nilai laju degradasi awal ( $r_d^0$ ). Sebagai contoh, dapat dilihat pengaluran konsentrasi larutan waktu  $t$  ( $[At]$ ) terhadap waktu reaksi ( $t$ ) untuk kondisi fotokatalisis dengan konsentrasi awal larutan zat warna *Remazol*  $2,52 \times 10^{-5}$  M yang ditunjukkan pada Gambar 4.23.



**Gambar 4.23.** Hubungan linear antara konsentrasi dengan waktu pada kondisi fotokatalisis:  $C_0 = 2,52 \times 10^{-6}$  M,  $\text{pH} \approx 3$ ,  $\text{TiO}_2 = 200$  mg, waktu irradiasi = 120 menit.

Dengan menggunakan cara yang sama seperti pada contoh di atas, maka nilai laju degradasi awal ( $r_d^0$ ) untuk setiap variasi konsentrasi awal dapat diperoleh dan ditunjukkan pada Tabel 4.6.

Persamaan laju degradasi awal dapat dilihat sebagai berikut:

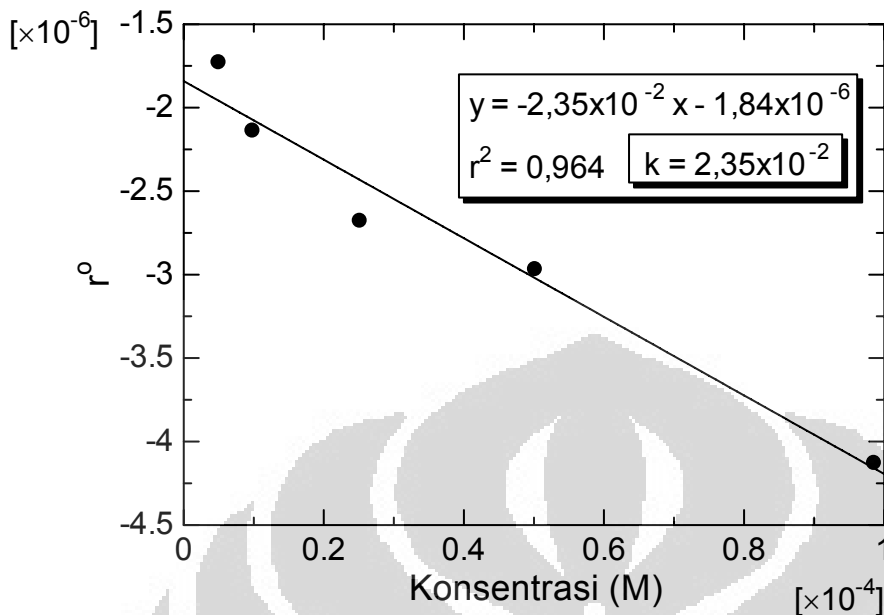
$$\begin{aligned}
 A &\rightarrow B \\
 \frac{dy}{dx} &= \frac{d[A]}{dt} = k [A] \\
 r_d^0 &= k [A] \\
 y &= a x
 \end{aligned}
 \tag{4.9}$$

Nilai laju degradasi awal ( $r_d^0$ ) yang telah diperoleh kemudian dialurkan terhadap konsentrasi. Apabila plot menghasilkan garis yang linear, sesuai dengan persamaan 4.9., maka reaksi dalam penelitian merupakan reaksi berorde satu. Penentuan dengan metode laju reaksi awal (*initial rate*) dapat memberikan nilai tetapan laju degradasi yang lebih tepat, karena dengan metode ini nilai tetapan laju degradasi ditentukan dari rata-rata laju degradasi awal ( $r_d^0$ ) pada berbagai konsentrasi awal larutan.

**Tabel 4.6.** Nilai laju degradasi awal ( $r_d^0$ ) untuk setiap variasi konsentrasi awal larutan zat warna Remazol

$C_o$ (M)	$r_d^0$ (menit <sup>-1</sup> )
$5,04 \times 10^{-6}$	$-1,73 \times 10^{-6}$
$9,87 \times 10^{-6}$	$-2,14 \times 10^{-6}$
$2,52 \times 10^{-5}$	$-2,68 \times 10^{-6}$
$5,02 \times 10^{-5}$	$-2,97 \times 10^{-6}$
$9,86 \times 10^{-5}$	$-4,13 \times 10^{-6}$

Nilai laju degradasi awal ( $r_d^0$ ) yang tercantum pada Tabel 4.6. dialurkan terhadap konsentrasi larutan awal untuk memperoleh nilai tetapan laju degradasi yang sebenarnya, seperti dapat dilihat pada Gambar 4.24.



**Gambar 4.24.** Hubungan linear antara laju degradasi awal ( $r_d^0$ ) dengan konsentrasi larutan awal pada kondisi fotokatalisis  $\text{TiO}_2$ .

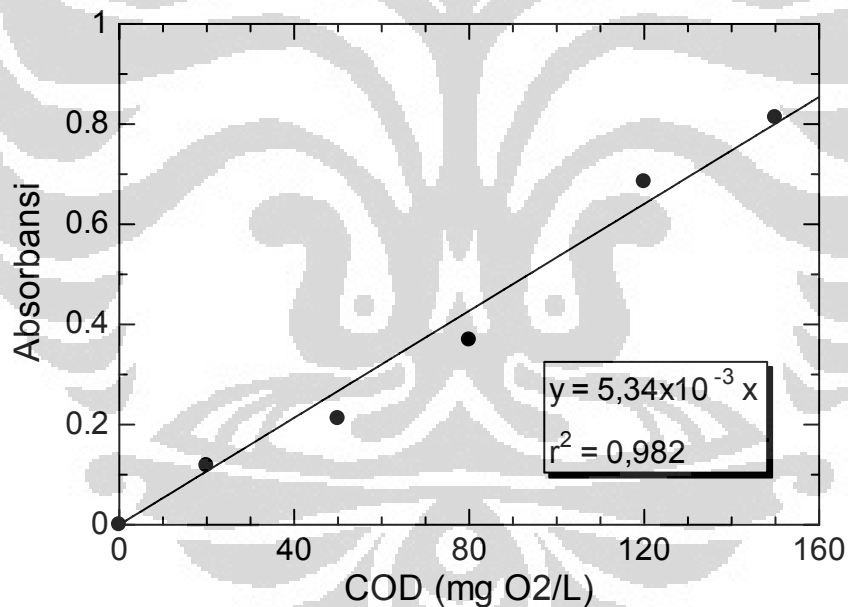
Dengan metode laju reaksi awal (*initial rate*), diperoleh nilai tetapan laju degradasi sebenarnya untuk variasi konsentrasi larutan zat warna *Remazol* pada kondisi fotokatalisis  $\text{TiO}_2$  sebesar  $2,35 \times 10^{-2} \text{ M}^{-1} \text{ menit}^{-1}$ . Sedangkan, nilai tetapan laju degradasi yang diperoleh dengan metode orde satu dan Langmuir-Hinshelwood berkisar antara  $1,43 \times 10^{-2} - 3,63 \times 10^{-1} \text{ M}^{-1} \text{ menit}^{-1}$ .

#### 4.5. Penentuan COD

Selama proses fotokatalitik, molekul zat warna *Remazol* terdegradasi membentuk senyawa organik intermediet yang diharapkan akan teroksidasi lebih lanjut menjadi  $\text{CO}_2$  dan  $\text{H}_2\text{O}$ . Banyaknya kandungan senyawa organik

yang masih terdapat pada larutan zat warna *Remazol* dapat ditentukan dengan nilai COD.

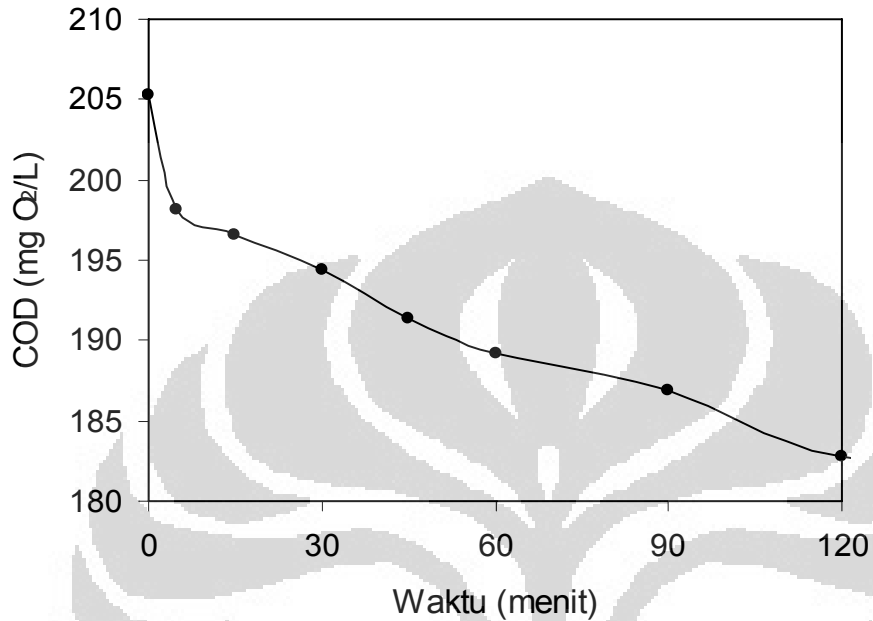
Untuk menentukan nilai COD yang terkandung di dalam larutan zat warna *Remazol*, diperlukan kurva kalibrasi standar nilai COD. Kurva kalibrasi standar diperoleh dengan memvariasikan nilai COD KHP sebesar 0; 20; 50; 80; 120; dan 150 mg O<sub>2</sub>/L. Dengan mengalurkan nilai absorbansi terhadap nilai COD, maka dapat diperoleh suatu persamaan garis untuk penentuan COD. Kurva kalibrasi standar untuk penentuan COD dapat dilihat pada Gambar 4.25.



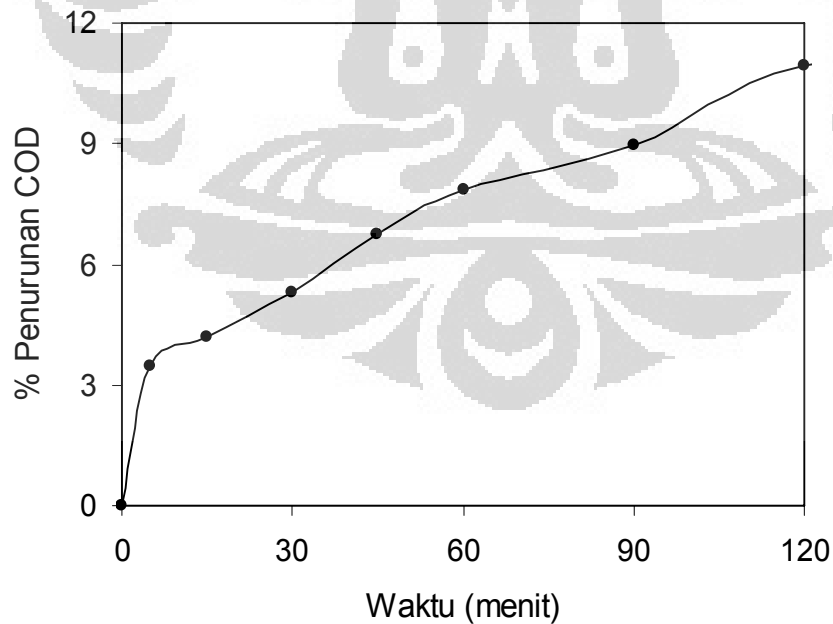
**Gambar 4.25.** Kurva kalibrasi standar untuk penentuan COD.

Nilai COD larutan zat warna *Remazol* diperoleh dengan memasukkan nilai absorbansi ion bikromat yang bereaksi (sebagai harga y) ke dalam persamaan  $y = 5,34 \times 10^{-3} x$ . Plot nilai COD terhadap waktu irradiasi

ditunjukkan pada Gambar 4.26. Sedangkan kurva persentase penurunan COD terhadap waktu irradiasi dapat dilihat pada Gambar 4.27.



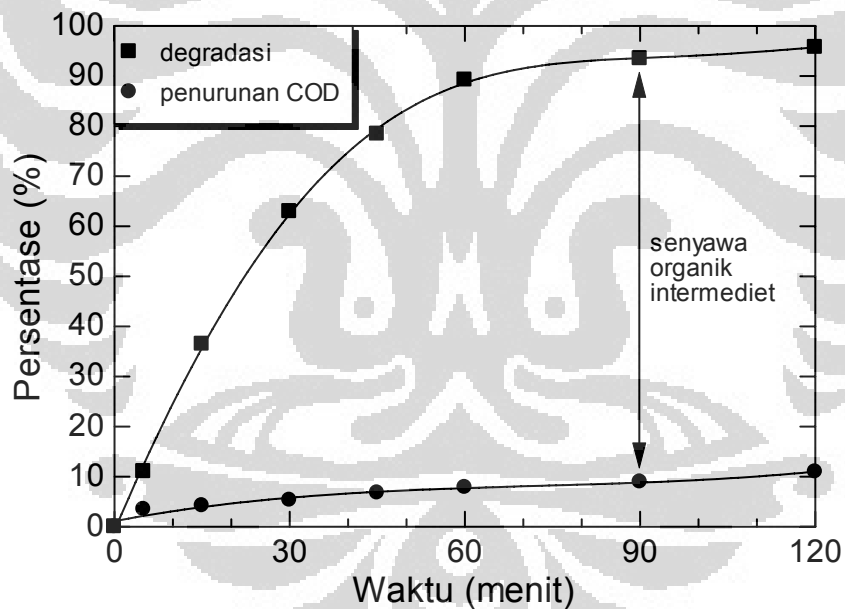
**Gambar 4.26.** Kurva penurunan nilai COD larutan zat warna *Remazol* terhadap waktu.



**Gambar 4.27.** Kurva persentase penurunan COD larutan zat warna *Remazol* terhadap waktu.

Dari Gambar 4.26. dapat dilihat bahwa nilai COD semakin menurun seiring dengan bertambahnya waktu irradiasi dan mencapai 10,95% saat waktu irradiasi 120 menit (Gambar 4.27). Menurunnya nilai COD menunjukkan bahwa kandungan senyawa organik yang terdapat dalam sampel larutan zat warna *Remazol* semakin berkurang, yang mengindikasikan bahwa telah terjadi proses degradasi molekul zat warna.

Untuk melihat hubungan antara nilai COD dengan proses degradasi, dibuat kurva gabungan persentase degradasi dan penurunan COD terhadap waktu irradiasi seperti dapat dilihat pada Gambar 4.28.



**Gambar 4.28.** Kurva gabungan persentase degradasi dan penurunan COD terhadap waktu irradiasi.

Dari Gambar 4.28. dapat dilihat bahwa baik persentase degradasi maupun penurunan COD semakin meningkat dengan bertambahnya waktu irradiasi. Persentase penurunan COD paling besar diperoleh saat waktu

irradiasi 120 menit, yaitu 10,95% dengan persentase degradasi sebesar 95,72%. Kecilnya nilai persentase penurunan COD dibandingkan terhadap persentase degradasi mengindikasikan bahwa hasil degradasi molekul zat warna *Remazol* belum seluruhnya berupa CO<sub>2</sub> dan H<sub>2</sub>O melainkan masih berupa senyawa organik intermediet yang terdeteksi pada daerah UV di sekitar 240-260 nm dengan nilai absorptivitas molar ( $\epsilon$ ) rendah. Senyawa organik intermediet yang terbentuk diperkirakan adalah senyawa amina aromatik, benzen sulfonat, benzoquinon, naphthoquinon, serta senyawa-senyawa asam alifatik seperti asam format dan oksalat, dengan mekanisme degradasi fotokatalitik seperti tertera pada Gambar 2.2.

## BAB V

### KESIMPULAN DAN SARAN

#### 5.1. Kesimpulan

Berdasarkan hasil penelitian, dapat diambil kesimpulan bahwa:

- a. Metode fotokatalitik telah berhasil diaplikasikan untuk proses degradasi larutan zat warna *Remazol Red RB 133*.
- b. Parameter pengukuran seperti jumlah  $\text{TiO}_2$ , waktu irradiasi, pH, dan konsentrasi larutan zat warna memegang peranan penting dalam efisiensi proses fotokatalitik.
- c. Kondisi degradasi fotokatalitik zat warna *Remazol Red RB 133* adalah menggunakan 200 mg  $\text{TiO}_2$ , pH 3,13 dan waktu radiasi selama 120 menit, dengan persentase degradasi mencapai 100%.
- d. Konsentrasi larutan zat warna *Remazol Red RB 133* yang masih bisa didegradasi secara maksimal adalah sebesar  $2,52 \times 10^{-5}$  M.
- e. Hasil degradasi fotokatalitik dengan persentase penurunan COD sebesar 10,95% menunjukkan bahwa dalam larutan sampel masih terkandung senyawa organik intermediet (proses mineralisasi belum sempurna).
- f. Degradasi fotokatalitik zat warna *Remazol Red RB 133* merupakan reaksi orde satu dengan nilai tetapan laju degradasi  $2,35 \times 10^{-2} \text{ M}^{-1} \text{ menit}^{-1}$ .



## 5.2. Saran

Saran yang dapat diberikan untuk penelitian selanjutnya adalah:

- a. Melakukan uji degradasi fotokatalitik dengan penambahan agen oksidan, agar dapat diketahui pengaruh adanya agen oksidan terhadap laju degradasi fotokatalitik.
- b. Melakukan analisa senyawa intermediet dan produk yang terbentuk selama proses degradasi fotokatalitik menggunakan HPLC dan GCMS.
- c. Mempelajari mekanisme reaksi degradasi fotokatalitik senyawa yang diujicobakan.
- d. Mencari suatu metode tambahan untuk meningkatkan proses mineralisasi.
- e. Melakukan uji degradasi fotokatalitik menggunakan sistem immobilisasi untuk melihat efektivitas dan efisiensinya dalam proses degradasi dibandingkan terhadap sistem suspensi.

## DAFTAR PUSTAKA

1. Potter, C., M. Soeparwadi, Aulia G. Limbah Cair Berbagai Industri di Indonesia. Sumber Pengendalian dan Baku Mutu. EMPI. 79-85. 1994.
2. Bauer, R. *et al.* The Photo-Fenton Reaction and the TiO<sub>2</sub>/UV Process for Waste Water Treatment-Novel Developments. *Catalysis Today*, (1999), 53, 131-144.
3. <http://matse1.mse.uiuc.edu/sc/prin.html>. 16 November 2007. pukul 17.25.
4. Linsebigler, A.L., G. Lu., dan J.T. Yates, Jr. Photocatalysis on TiO<sub>2</sub> Surfaces: Principles, Mechanisms, and Selected Results. *Chem. Rev.*, (1995), 95, 735-758.
5. Fujishima, A., K. Hashimoto, T. Watanabe. *TiO<sub>2</sub> Photocatalysis Fundamentals and Applications*. B.K.C, Inc. Japan. 1999.
6. Arita. *Degradasi Chloranyl Yellow dengan Oksidasi Fotokimia (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV)*. Karya Utama Sarjana Kimia FMIPA UI, Depok. 2005.
7. <http://www.dyespigments.com>. 12 November 2007. pukul 15.15.
8. Can, O.T., M. Bayramoglu, dan M. Kobya. Decolorization of Reactive Dye Solutions by Electrocoagulation Using Aluminium Electrodes. *Ind. Eng. Chem. Res.*, (2003), 42, 3391-3396.
9. <http://www.jagson.com>. 16 Januari 2008. pukul 09.00.

10. Konstantinou, Ioannis K., dan T.A. Albanis. TiO<sub>2</sub>-assisted Photocatalytic Degradation of Azo Dyes in Aqueous Solution: Kinetic and Mechanistic Investigations: A Review. *Applied Catalysis B: Environmental*, (2004), 49, 1-14.
11. Underwood, A.L., dan R.A. Day, Jr. *Analisis Kimia Kuantitatif*. Jakarta: Erlangga. 2002.
12. <http://has.csu.edu/semiconductors.html>. 12 November 2007. pukul 15:25.
13. <http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/hbase/solids/dope.html>. 12 November 2007. pukul 15.40.
14. Kabra, K., R. Chaudhary, R.L. Swahney. Treatment of Hazardous Organic and Inorganic Compounds through Aqueous-Phase Photocatalysis: A Review. *Ind. Eng. Chem. Res.*, (2004), 43, 7683-7696.
15. Mills, Andrew., dan S.L. Hunte. An Overview of Semiconductor Photocatalysis. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, (1997), 108, 1-35.
16. Hoffmann, M.R., *et al.* Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis. *Chem. Rev.*, (1995), 95, 69-96.
17. <http://www.threebond.co.jp/en/technicalnews/pdf/tech62.pdf>. 12 November 2007. pukul 15:30.
18. <http://ruby.colorado.edu/~smyth/min/tio2.html>. 12 November 2007. pukul 15.35.

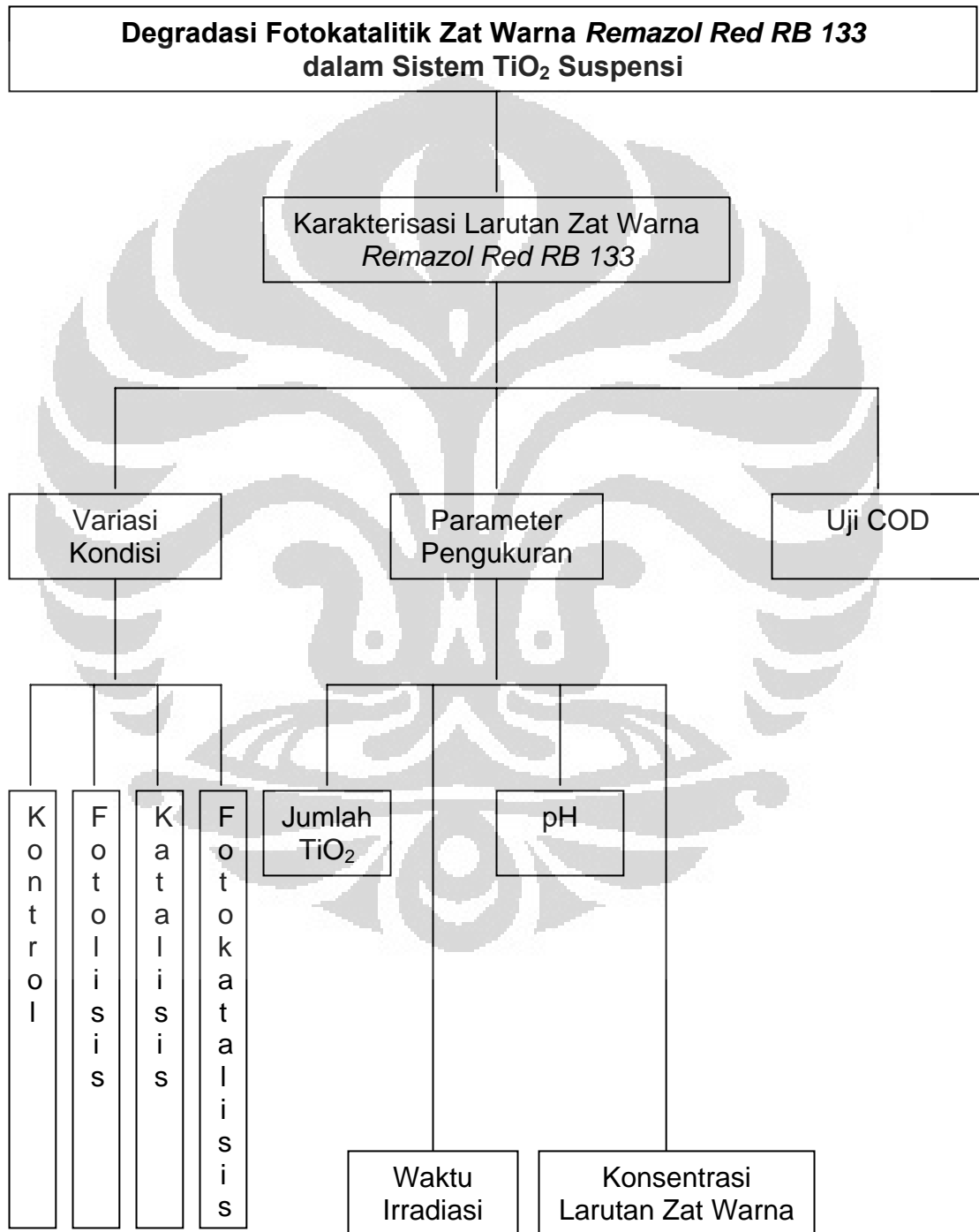
19. <http://www.rpsi.edu/dept/materials/COURSES/NANO/popielarski/index.html>. 12 November 2007. pukul 15.42.
20. Cabrera, M.I., O.M. Alfano, A.E. Cassano. Novel Reactor for Photocatalytic Kinetic Studies. *Ind. Eng. Chem. Res.*, (1994), 33, 3031-3042.
21. Bangun, Jimmy., dan A.A. Adesina. The Photodegradation Kinetics of Aqueous Sodium Oxalate Solution using TiO<sub>2</sub> Catalyst. *Applied Catalysis A: General*, (1998), 175, 221-235.
22. Agrios, A.G., dan P. Pichat. State of the Art and Perspectives on Materials and Applications of Photocatalysis over TiO<sub>2</sub>. *Journal of Applied Electrochemistry*, (2005), 35, 655-663.
23. Dijkstra, M.F.J., *et al.* Experimental Comparison of Three Reactor Designs for Photocatalytic Water Purification. *Chemical Engineering Science*, (2001), 56, 547-555.
24. <http://science.irank.org/pages/1388/Chemical-Oxygen-Demand.html>. 5 Februari 2008. pukul 10.00.
25. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. 20<sup>th</sup> ed. American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environment Federation.
26. Hanum, Latifah. *Penjernihan Air Limbah Pabrik Tekstil dengan Karbon Aktif yang Berasal dari Serbuk Gergaji Kayu Jati dengan Aktivator Asam Fosfat*. Karya Utama Sarjana Kimia FMIPA UI, Depok. 2003.

27. Aplesiasfika, H. *Pengembangan Reaktor Fotokatalisis dengan Teknik Immobilisasi  $TiO_2@Au$  Nanopartikel dalam Sistem Centrifugal Cylindrical Glass Cell (CCGC)*. Karya Utama Sarjana Kimia FMIPA UI, Depok. 2007.
28. <http://www.chemicool.com/definition/spectronic20.html>. 5 Februari 2008. pukul 10.05.
29. <http://www.snypa.co.uk/OSR/UV/instrument.php>. 5 Februari 2008. pukul 10.15.



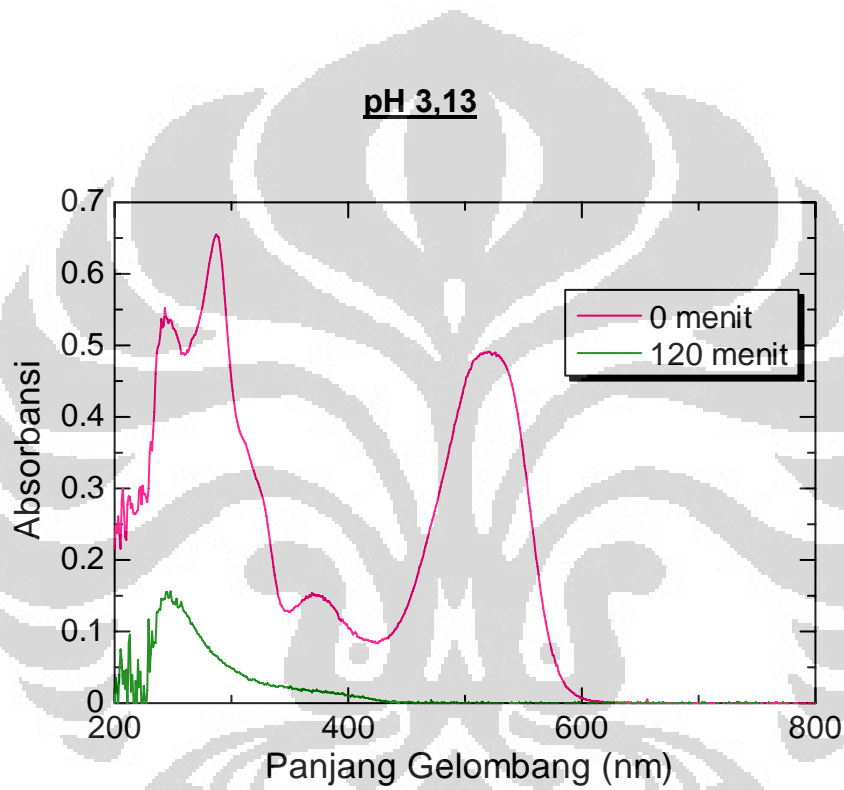
## LAMPIRAN

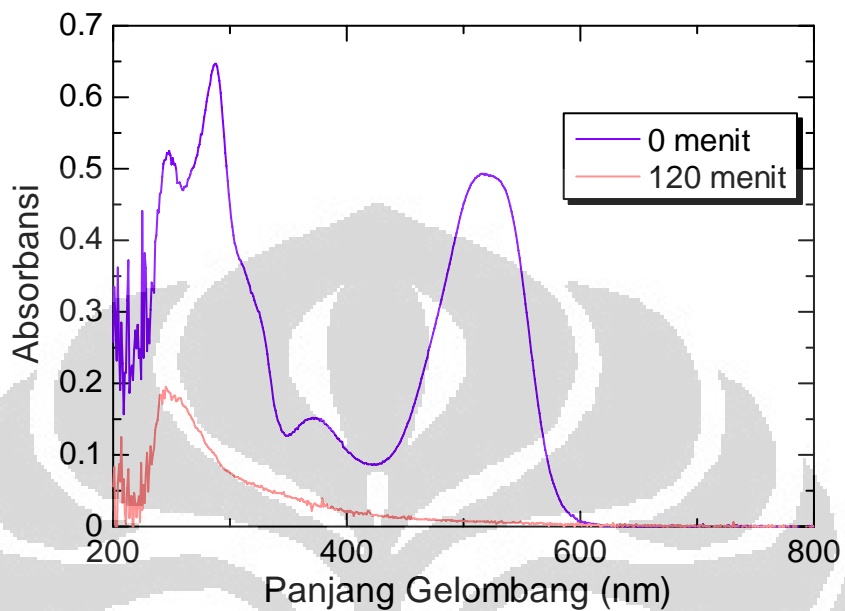
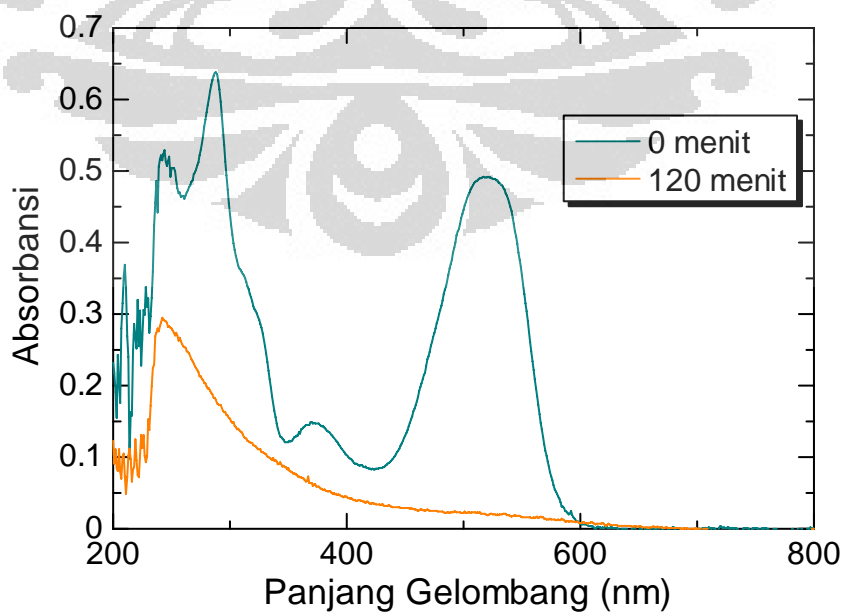
### Lampiran 1. Diagram alir prosedur kerja



**Lampiran 2. Spektra absorpsi UV-Vis larutan zat warna *Remazol* sebelum dan sesudah irradiasi pada berbagai variasi pH**

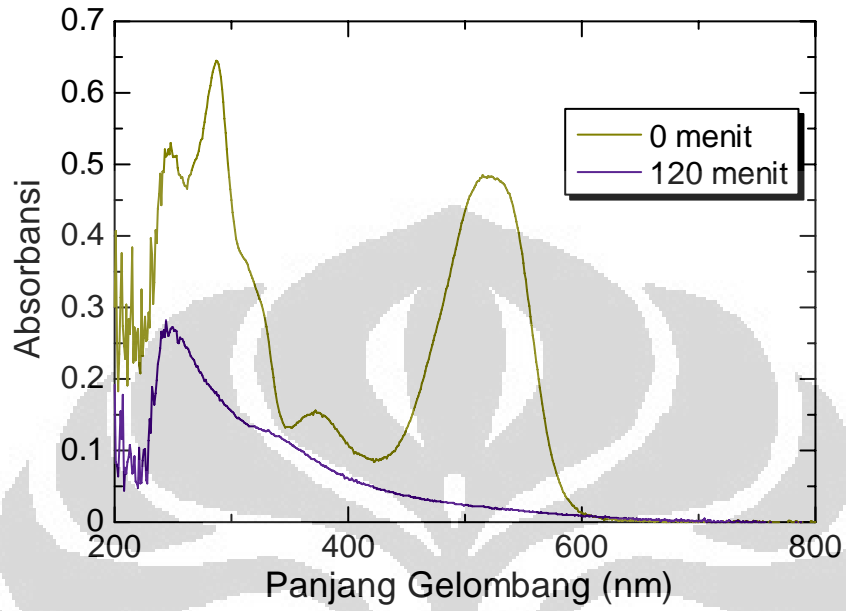
**( $C_{Co} = 2,52 \times 10^{-5}$  M;  $TiO_2 = 200$  mg, waktu irradiasi = 120 menit)**



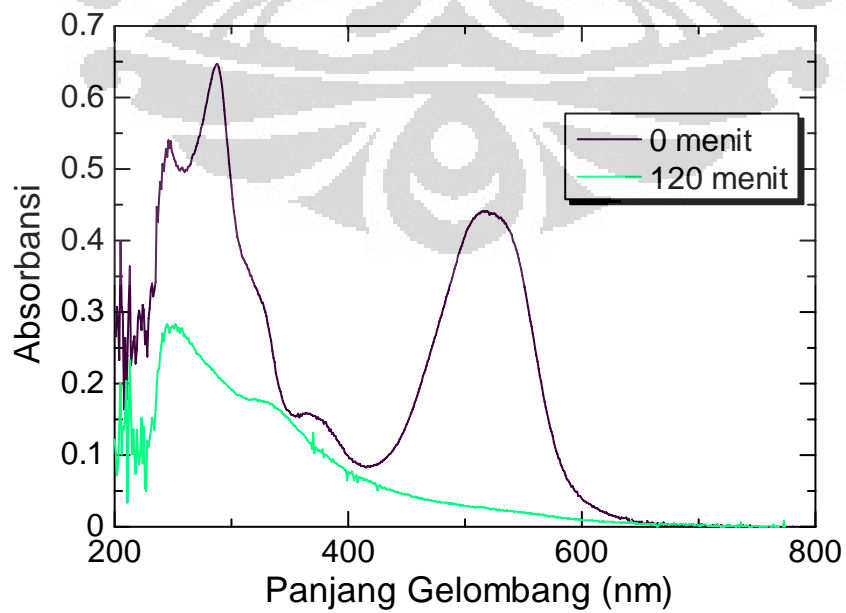
**pH 5,28****pH 6,90**



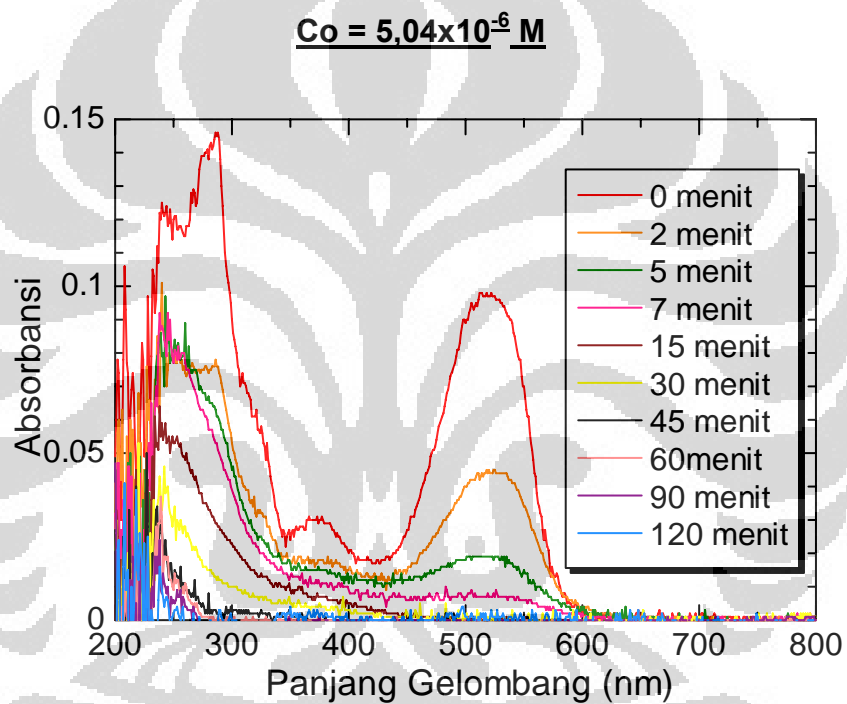
**pH 9,13**



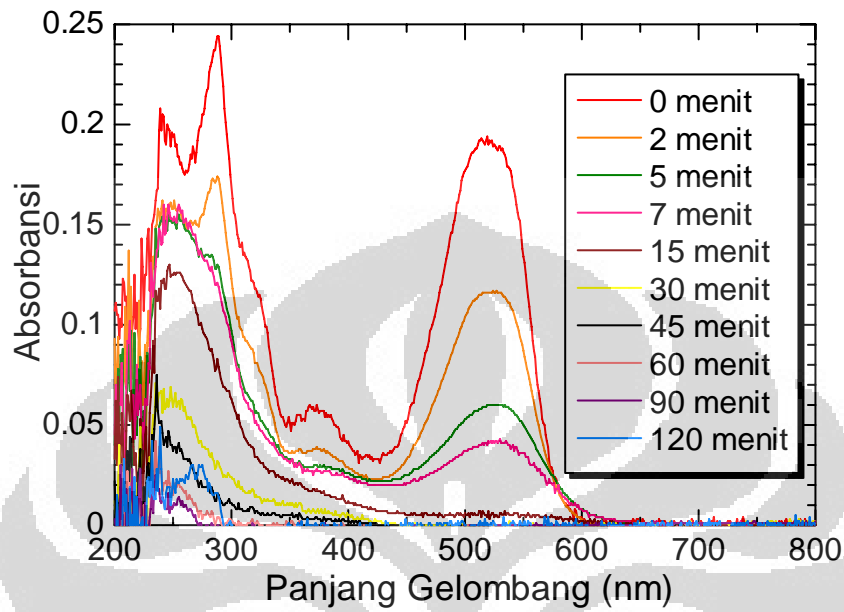
**pH 10,92**



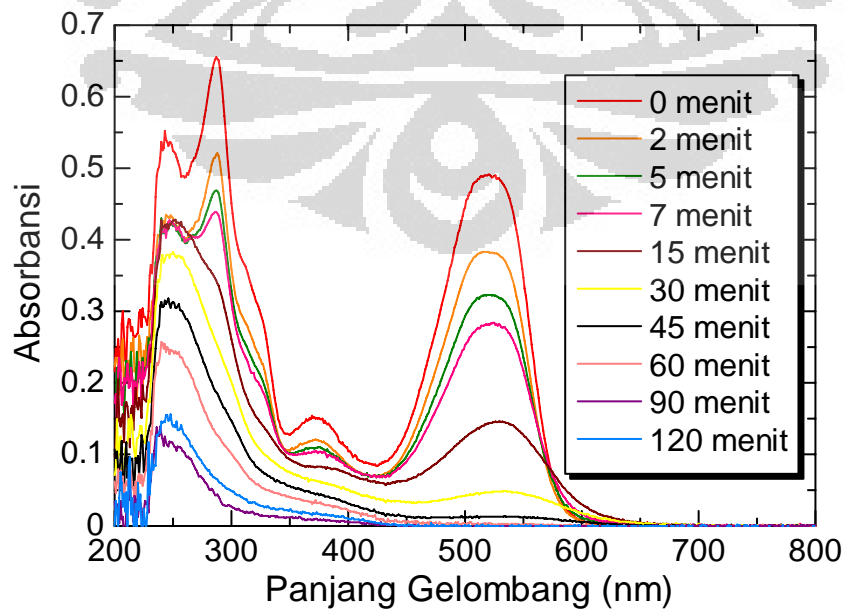
Lampiran 3. Spektra absorpsi UV-Vis larutan zat warna *Remazol* sebelum dan sesudah irradiasi pada berbagai variasi konsentrasi ( $\text{TiO}_2 = 200 \text{ mg}$ , waktu irradiasi = 120 menit,  $\text{pH} \approx 3$ )



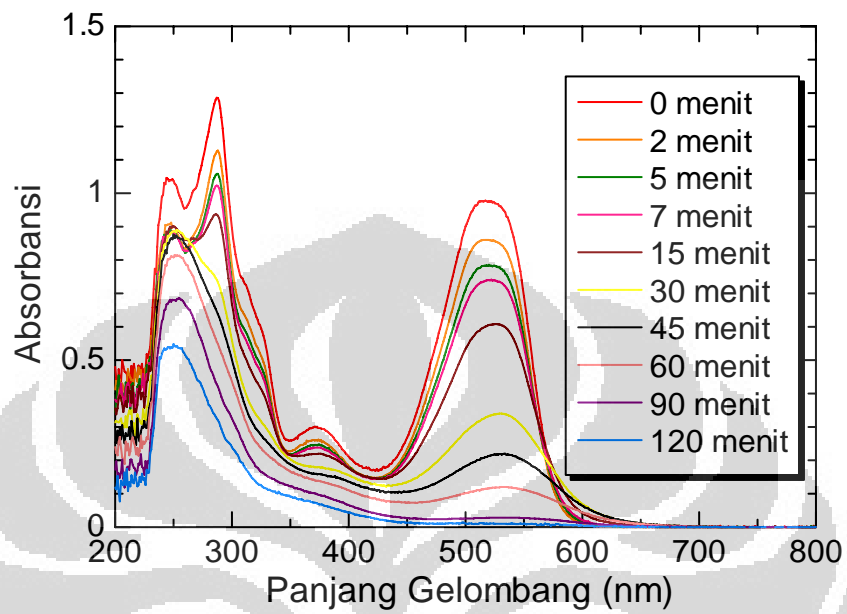
$$C_0 = 9,87 \times 10^{-6} \text{ M}$$



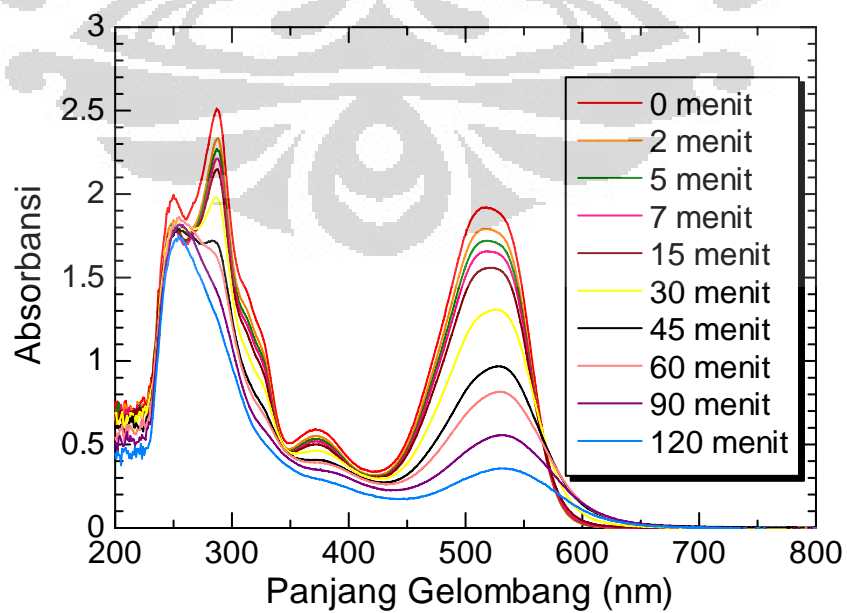
$$C_0 = 2,52 \times 10^{-5} \text{ M}$$



**$C_0 = 5,02 \times 10^{-5} \text{ M}$**



**$C_0 = 9,86 \times 10^{-5} \text{ M}$**



Lampiran 4. Warna larutan zat warna *Remazol* setiap selang waktu  
irradiasi tertentu pada berbagai variasi konsentrasi  
(kiri ke kanan: 0; 2; 5; 7; 15; 30; 45; 60; 90; 120 menit)

$$\underline{C_0 = 5,04 \times 10^{-6} \text{ M}}$$



$$\underline{C_0 = 9,87 \times 10^{-6} \text{ M}}$$



$$\underline{Co = 2,52 \times 10^{-5} \text{ M}}$$



$$\underline{Co = 5,02 \times 10^{-5} \text{ M}}$$

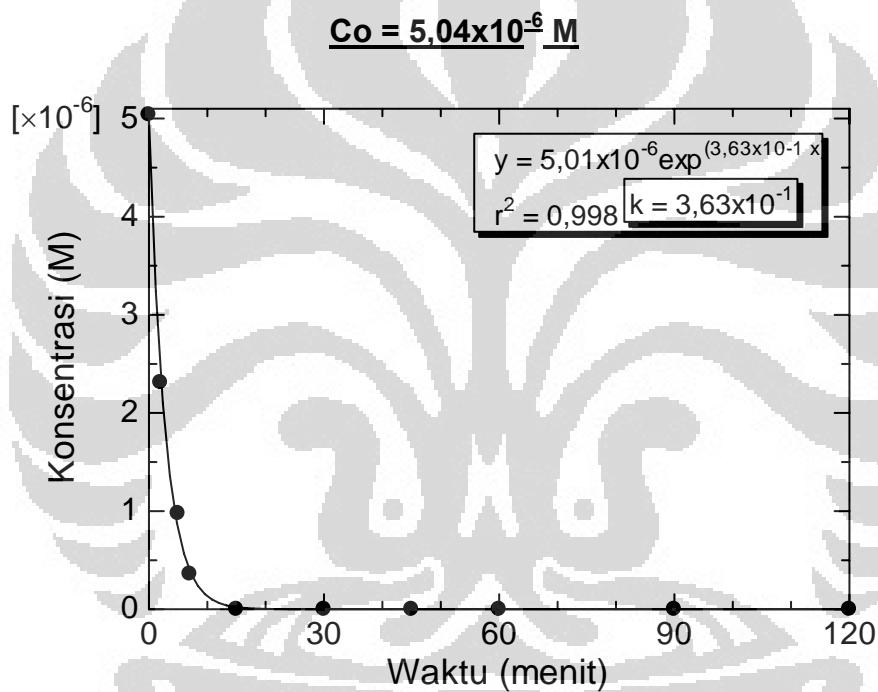


$$\underline{Co = 9,86 \times 10^{-5} \text{ M}}$$

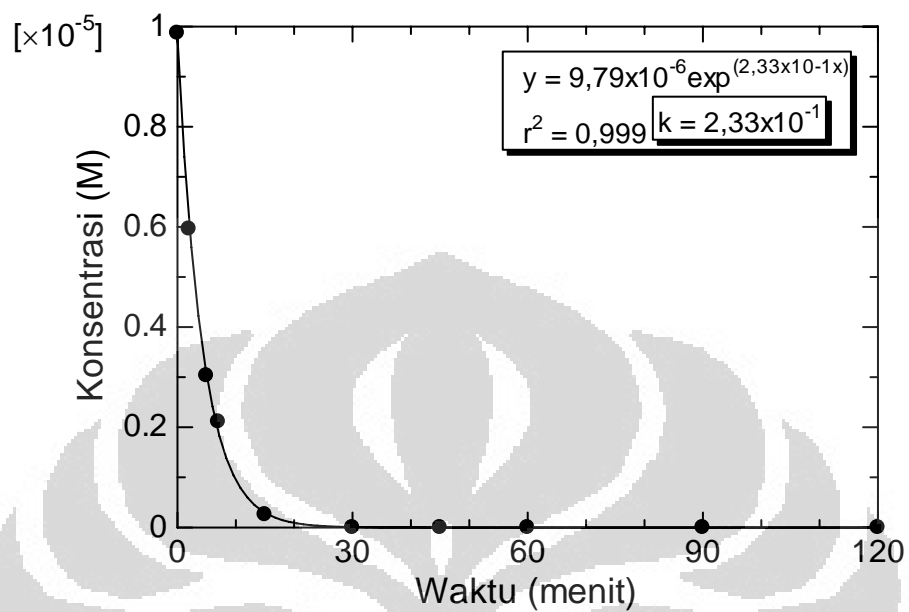


Lampiran 5. Penentuan nilai tetapan laju reaksi untuk setiap variasi konsentrasi larutan zat warna *Remazol* dengan metode orde satu pada kondisi fotokatalisis

( $\text{TiO}_2 = 200 \text{ mg}$ , waktu irradiasi = 120 menit,  $\text{pH} \approx 3$ )

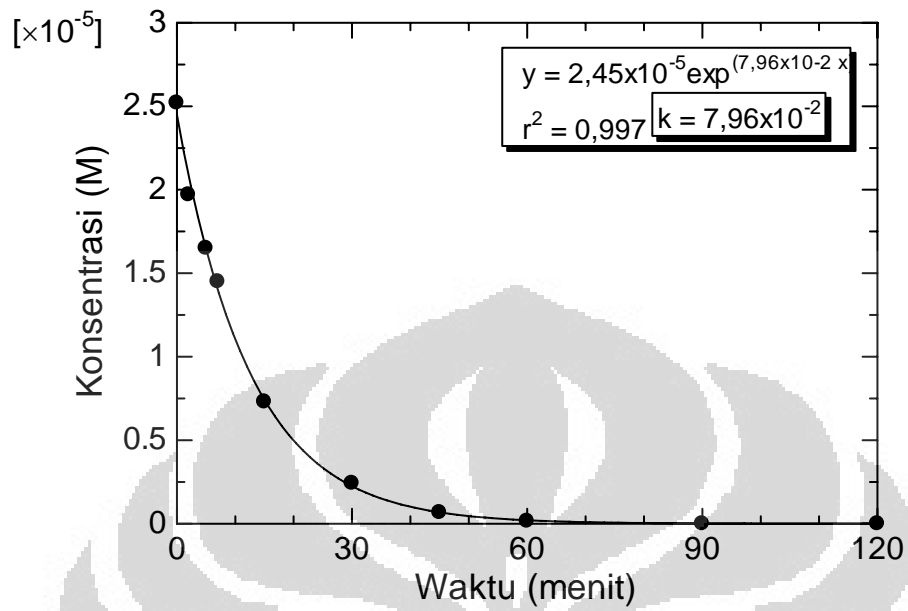


$$C_0 = 9,87 \times 10^{-6} \text{ M}$$

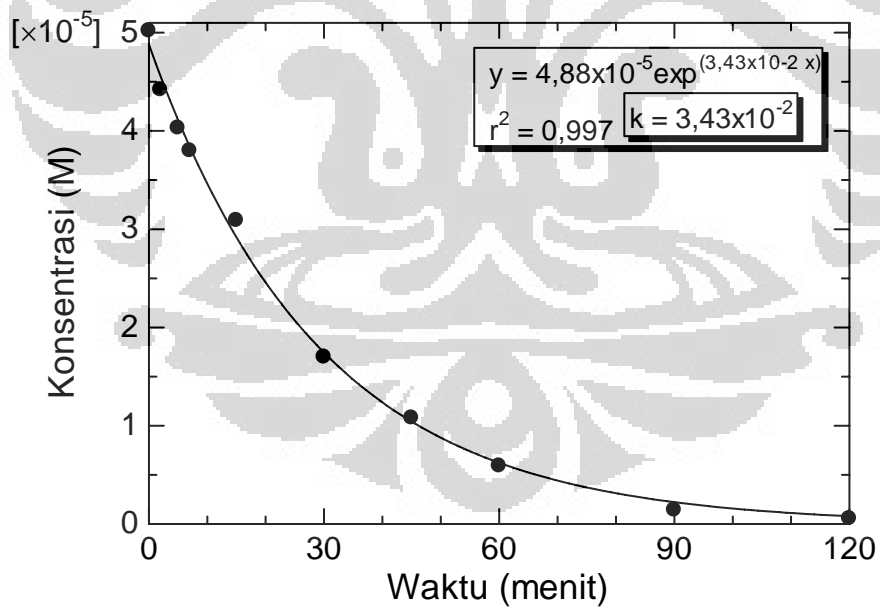


$$C_0 = 2,52 \times 10^{-5} \text{ M}$$

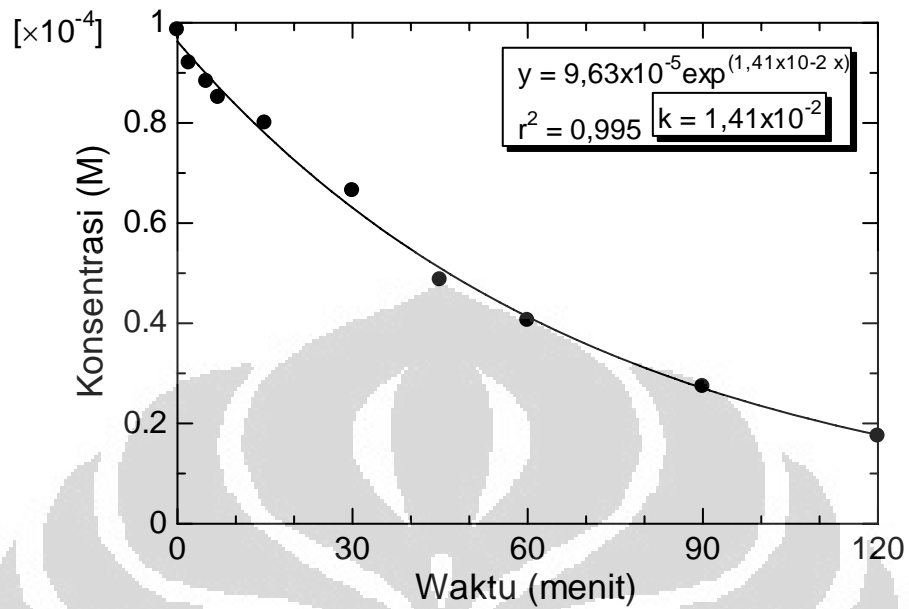




$$C_0 = 5,02 \times 10^{-5} \text{ M}$$

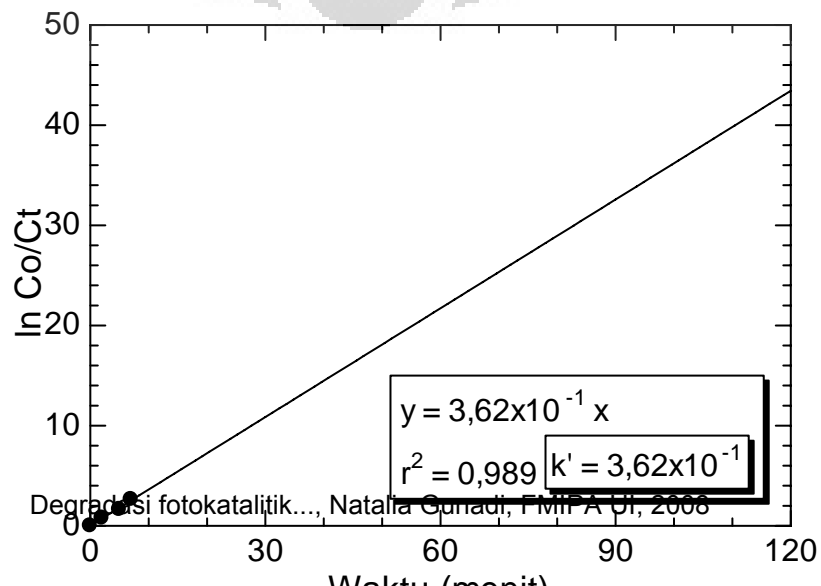


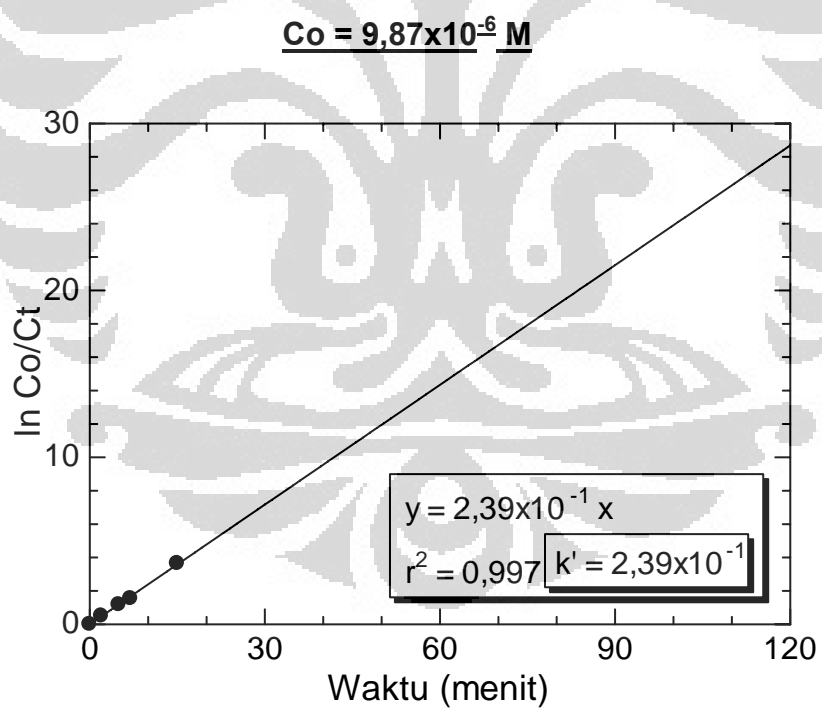
$$C_0 = 9,86 \times 10^{-5} \text{ M}$$



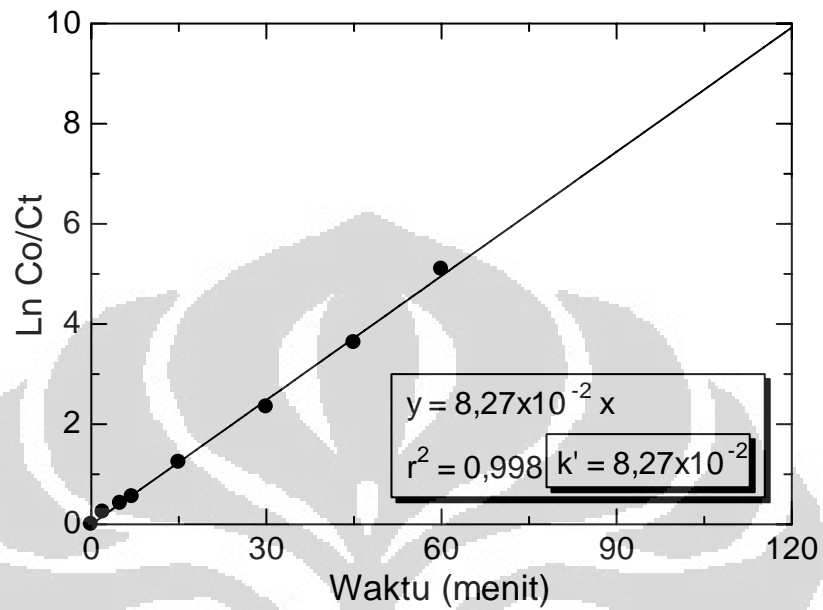
Lampiran 6. Penentuan nilai tetapan laju reaksi untuk setiap variasi konsentrasi larutan zat warna *Remazol* dengan metode Langmuir-Hinshelwood pada kondisi fotokatalisis ( $\text{TiO}_2 = 200 \text{ mg}$ , waktu irradiasi = 120 menit,  $\text{pH} \approx 3$ )

$$\underline{C_0 = 5,04 \times 10^{-6} \text{ M}}$$

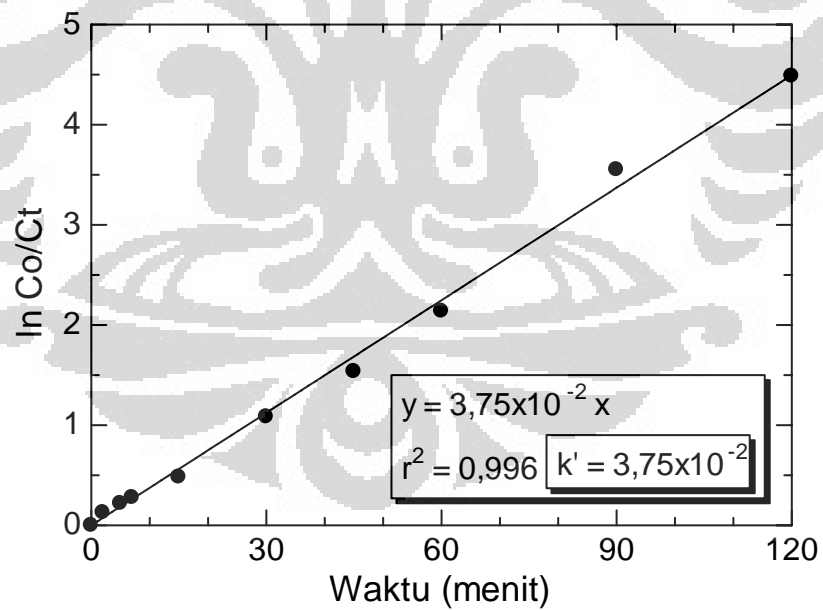


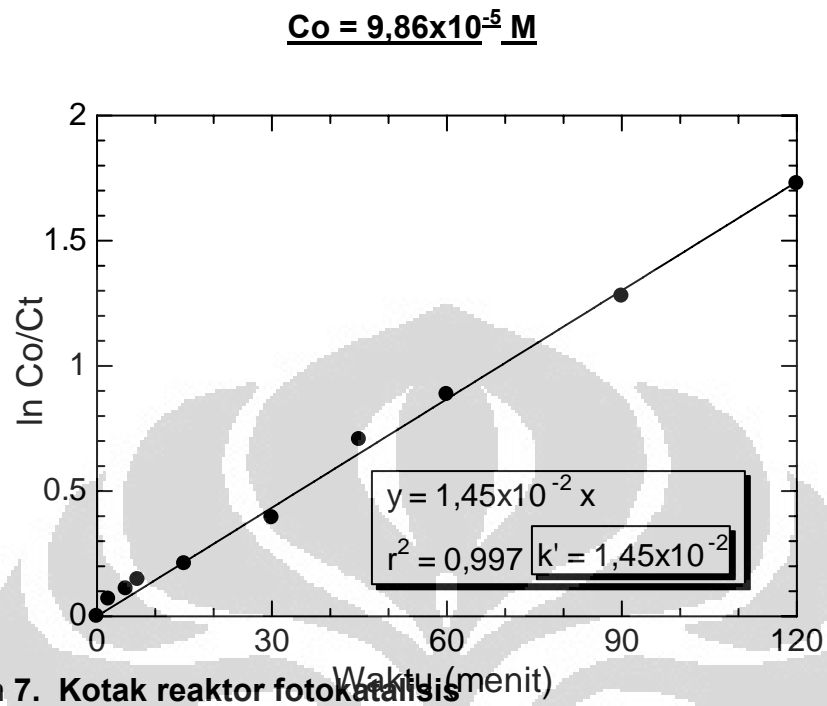


$$\underline{Co = 2,52 \times 10^{-5} \text{ M}}$$



$$\underline{Co = 5,02 \times 10^{-5} \text{ M}}$$

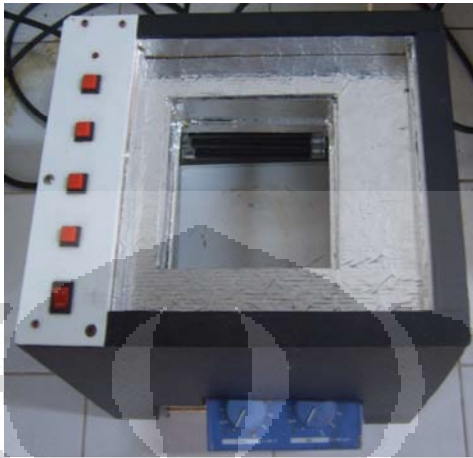




Lampiran 7. Kotak reaktor fotokatalisis



(a). tampak depan



(b). tampak atas

**Lampiran 8. COD Digester Block**

