

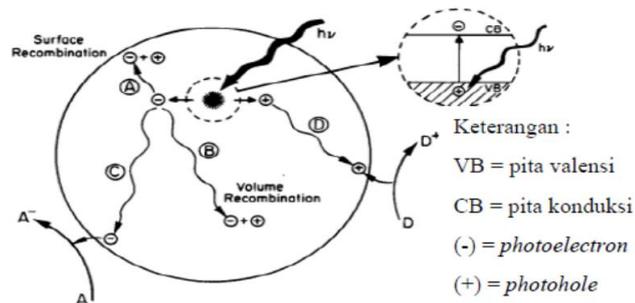
BAB II

TINJAUAN PUSTAKA

2.1 Fotokatalisis

Fotokatalisis merupakan proses kimia, dimana fotokatalisis ini melibatkan cahaya dalam reaksi kimianya sebagai energi dan katalis sebagai material yang mempercepat reaksi tersebut. Hal ini dikarenakan pada katalis mempunyai kemampuan dalam melakukan interaksi untuk menghasilkan senyawa yang lebih reaktif dengan minimal satu molekul reaktan. Selain itu katalis juga mampu menyerap energi foton dalam fotokatalis. Apabila energi dari sinar yang diberikan sudah sesuai dengan celah pita (*band gap*) dari material semikonduktor maka disinilah proses fotokatalisis terjadi. Material semikonduktor mempunyai pita valensi dan pita konduksi (Linsebigler, *et al.*, 1995).

Reaksi fotokatalisis yang terjadi dapat menyebabkan elektron mengalami eksitasi dari pita valensi ke pita konduksi, dimana akan membentuk *photoelectron* (e^-) dan *photohole* (h^+). Spesi *photohole* (h^+) yang telah terbentuk dari reaksi tersebut akan mengoksidasi air atau ion OH^- sehingga menghasilkan radikal hidroksil, sedangkan spesi *photoelectron* (e^-) akan mereduksi molekul O_2 yang teradsorpsi di daerah permukaan, dimana akan membentuk radikal peroksida. Radikal hidroksil yang telah terbentuk disebabkan oleh adanya spesi *photohole* (h^+) merupakan oksidator kuat yang dapat mengoksidasi molekul-molekul organik menjadi molekul yang lebih sederhana yaitu CO_2 dan H_2O (Linsebigler, *et al.*, 1995). Proses fotokatalisis pada pembentukan *photoelectron* (e^-) dan *photohole* (h^+) ditunjukkan pada Gambar 2.1.



Gambar 2. 1. Proses Fotokatalisis (Linsebigler, *et al.*, 1995).

Reaksi oksidasi pada permukaan fotokatalis TiO_2 terjadi melalui elektron yang terdapat pada substrat, dimana pada oksidasi *photohole* (h^+) di pita valensi dapat digunakan di atas permukaan partikel untuk mengoksidasi air dan menghasilkan gugus hidroksil. Hasil dari radikal hidroksil tersebut termasuk jenis pengoksidasi yang sangat kuat dengan potensial redoks sebesar 2,8 V, dari hasil potensial tersebut maka dapat digunakan untuk mengoksidasi sebagian besar zat organik berupa air, asam mineral dan karbondioksida. Tahap mekanisme TiO_2 dalam proses fotokatalisis yaitu (Linsebigler, *et al.*, 1995) :

Tahap I. pembentukan muatan (e^-) dan (h^+) setelah menyerap energi foton, reaksinya sebagai berikut :



Tahap II. Penangkapan spesi pembawa muatan

- a. Muatan (h^+) berinteraksi dengan H_2O

$$(h^+)_{vb} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \bullet\text{OH} + \text{H}^+$$
- b. Muatan (h^+) berinteraksi dengan gugus hidroksil

$$(h^+)_{vb} + \text{OH}^- \rightarrow \bullet\text{OH}$$
- c. Muatan (e^-)_{cb} berinteraksi dengan O_2

$$(e^-)_{cb} + \text{O}_2 \rightarrow \text{O}_2^{\bullet -}$$
- d. Ion superoksida bereaksi dengan H_2O

$$\text{O}_2^{\bullet -} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{OH}^- + \text{O}_2$$
- e. Dekomposisi elektron peroksida

$$\text{H}_2\text{O}_2 + e^- \rightarrow \bullet\text{OH} + \text{OH}^-$$

Keterangan :

e^-_{cb} : elektron pada pita konduksi

h^+_{vb} : lubang *hole* (h^+) pada pita valensi

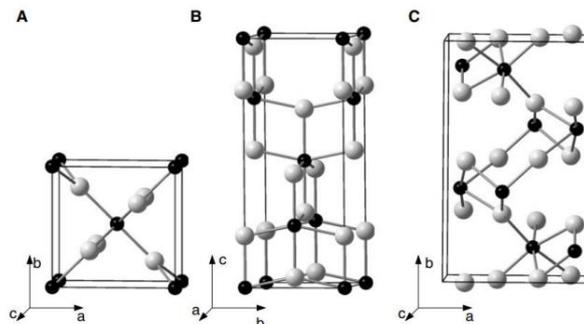
Material fotokatalis semikonduktor memiliki kemampuan yang berbeda sesuai dengan metode sintesis yang digunakan yaitu akan mempengaruhi ukuran partikel, kemurnian, kristalisasi dan komposisi fasa. Metode sintesis yang biasa digunakan adalah metode sol-gel, metode *flame spray*, anodisasi dan metode hidrotermal (Sucahya, *et al.*, 2016). Titanium dioksida merupakan material yang dapat dimanfaatkan sebagai fotokatalis karena memiliki bentuk morfologi yang berpori, memiliki kemampuan fotoaktif yang tinggi, dan memiliki derajat kristalinitas yang baik (Aprilia dan Haris, 2016).

2.2 Titanium Dioksida (TiO₂)

Titanium dioksida (TiO₂) merupakan material semikonduktor yang umum digunakan dan memiliki banyak keunggulan baik dari segi sifat fisika atau sifat kimia, diantaranya tidak beracun dan memiliki stabilitas yang tinggi. Keunggulan sifat yang dimiliki TiO₂ yaitu dapat digunakan dalam berbagai aplikasi, yaitu dalam bidang fotokatalisis, fotoelektrokimia, dan fotovolatik (Kusumawardani, 2009). Stabilitas kimia dan sifat fotoaktivitas yang tinggi merupakan salah satu keunggulan TiO₂ yang tahan terhadap korosi dan memiliki sifat redoks yang dapat mengoksidasi senyawa polutan organik serta dapat mereduksi ion-ion yang terdapat dalam larutan tersebut (Linsebigler, *et al.*, 1995).

Titanium dioksida (TiO₂) memiliki tiga jenis bentuk kristal yaitu *anatase* (tetragonal), *rutile* (tetragonal) dan *brookite* (ortorombik). Struktur kristal TiO₂ yang berpotensi digunakan untuk proses fotokatalisis adalah struktur *anatase*, dimana pada struktur ini memiliki luas permukaan yang lebih besar dibandingkan dengan yang lain sehingga kapasitas adsorpsi senyawa organiknya lebih besar (Linsebigler, *et al.*, 1995). Kristal TiO₂ yang berstruktur *anatase* dapat diperoleh dari proses kalsinasi pada suhu 300 °C-500 °C, sedangkan kristal TiO₂ yang berstruktur *rutile* dapat diperoleh pada suhu diatas 550 °C dan untuk struktur

brookite memiliki bentuk simetri polimorf yang dapat berubah menjadi *rutile* pada suhu 750 °C (Roy, *et al.*, 2011). Struktur kristal TiO₂ ditunjukkan pada Gambar 2.2.



Gambar 2. 2. Struktur TiO₂ *rutile* (A), *anatase* (B), *brookite* (C) (Janisch, *et al.*, 2005).

Kristal titanium dioksida (TiO₂) memiliki energi *band gap* yang dipengaruhi oleh masing-masing atom penyusun kristalnya, yaitu Ti dan O dalam kristal TiO₂ yang memiliki energi *band gap* berbeda satu sama lain. Struktur *anatase* memiliki energi *band gap* sebesar 3,2 eV sedangkan struktur *rutile* sebesar 3,0 eV (Ma, *et al.*, 2018). Titanium dioksida merupakan golongan fotokatalis heterogen, dimana fotokatalisis menggunakan TiO₂ adalah metode yang mudah dalam mendegradasi senyawa organik secara lengkap pada fase cair maupun gas. Keterbatasan penggunaan TiO₂ sebagai fotokatalis yaitu pada energi *band gap* yang besar yaitu mencapai 3,2 eV dan hanya dapat aktif dengan batuan sinar ultraviolet (UV) untuk menginisiasi proses fotokatalik (Salim dan Sudaryanto, 2016). Efisiensi dalam menggeser spektrum serapan TiO₂ dari UV ke sinar cahaya tampak dapat ditingkatkan menggunakan energi *band gap* TiO₂, dengan menambahkan dopan ion non-logam dan dopan ion logam seperti Cr, Fe, Co, Mn, N dan C (Ma, *et al.*, 2018). Dopan ion non-logam dapat menggantikan atom oksigen kisi kristal TiO₂ sehingga dapat memperbesar pita valensi dan menurunkan energi celah pita. Sedangkan dopan dengan ion logam dapat membentuk cacat pada kisi kristal TiO₂ dan mengubah kristalinitas untuk mengurangi rekombinasi pasangan elektron-lubang fotogenerasi (Naseem, *et al.*, 2018).

2.3 Doping Kation Co(II)

Doping merupakan suatu metode penambahan dopan ke permukaan suatu semikonduktor dengan cara tertentu yang berfungsi untuk peningkatan sifat fisik, optik dan elektrik dengan berbagai jenis dopan golongan IIIA seperti B, Al, Ga, In, Ti, Fe, Cu dan Co. Kobalt (Co) merupakan logam transisi yang memiliki sub kulit terakhir $3d^7$ dengan membentuk kompleks. Logam kobalt (Co) memiliki aktivitas sebagai katalitik, pada saat keadaan logam murni atau dalam bentuk logam oksida. Berdasarkan penelitian Zhu and Liu (2016), menunjukkan bahwa dopan kobalt (Co) pada TiO_2 memiliki celah pita yang efektif dan dapat meningkatkan aktivitas fotokatalik cahaya tampak. Selain itu, penelitian Yulianti, *et al.* (2017), menunjukkan bahwa penggunaan kobalt untuk pendoping TiO_2 menghasilkan aktivitas tertinggi pada sampel yang memiliki rasio terendah yaitu (0,1 mol%). Ketika jumlah ikatan CoO bertambah maka aktivitas fotokataliknya dapat menurun.

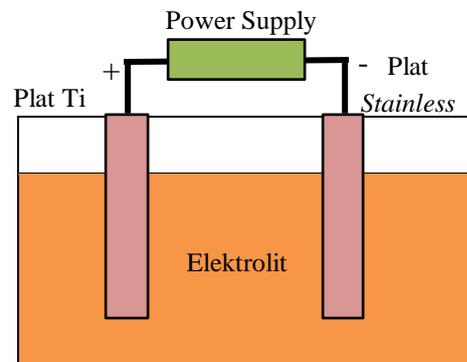
Hal ini menyatakan bahwa ketika jumlah ikatan CoO bertambah maka dapat menjadi faktor dalam meningkatkan kinerja dari TiO_2 . Titanium dioksida (TiO_2) dalam bentuk *anatase*, pada ion Ti^{4+} dikelilingi oleh enam atom dalam koordinasi oktahedral sehingga membentuk TiO_6 oktahedral. Ketika dopan Co^{2+} menggantikan ion Ti^{4+} akan membentuk ikatan dengan enam atom oksigen. Berdasarkan teori medan kristal, menunjukkan bahwa elektron dalam orbital d dari dopan Co^{2+} akan mengalami tolakan dengan elektron dari enam atom oksigen disekitarnya. Hal tersebut dapat menyebabkan pemisahan orbital d dari dopan Co^{2+} dan menunjukkan transisi d-d. Jenis transisi elektronik akan dilakukan oleh dopan Co^{2+} dalam menggantikan ion Ti^{4+} dan akan tetap dalam oktahedral atau pseudo oktahedral (Mungundan, *et al.*, 2015).

2.4 Metode Anodisasi

Metode anodisasi adalah proses pembentukan suatu lapisan oksida pada permukaan logam tertentu secara elektrokimia. Penggunaan metode anodisasi merupakan cara yang sangat sederhana dalam pembuatan lapisan TiO_2 (Bai, *et al.*, 2008). Metode anodisasi memiliki kelebihan yaitu bersifat satu dimensi, proses

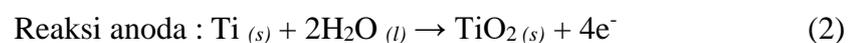
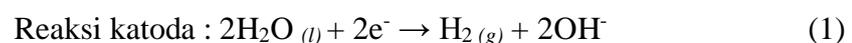
sintesis yang relatif mudah, menggunakan alat yang sederhana, waktu pengerjaan relatif singkat, dan menghasilkan bentuk morfologi berupa *nanotube* (Aritonang, *et al.*, 2018; Rahman, *et al.*, 2016). Proses anodisasi dapat dipengaruhi oleh beberapa faktor yaitu potensial, waktu anodisasi, konsentrasi F^- , pengaruh pH, dan larutan yang digunakan (Zhang, *et al.*, 2014).

Metode anodisasi memiliki beberapa kelebihan dalam produksi TiO_2 *nanotube* diantaranya *nanotube* dapat tersusun sendiri (*self-organized*), berarah tegak, rapi, serta ukuran dan morfologinya dapat disusun sesuai kebutuhan dengan mengontrol voltase, pH, waktu, jenis dan konsentrasi larutan elektrolitnya pada proses anodisasi. Selain memiliki kelebihan, proses anodisasi juga memiliki keterbatasan yaitu tidak dapat digunakan dalam produksi massal. Meningkatkan kinerja TiO_2 sebagai fotokatalis dapat menggunakan proses anodisasi dengan mengubah ukuran katalis menjadi berukuran nano, dimana pada pengaplikasiannya TiO_2 dapat digunakan dalam bentuk serbuk atau lapisan (Mohamed and Rohani, 2011). Rangkaian proses anodisasi dapat dilihat pada Gambar 2.3.

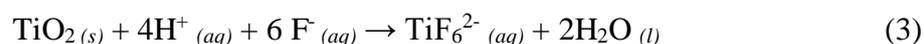


Gambar 2. 3. Rangkaian Proses Anodisasi (Mohamed and Rohani, 2011).

Proses pembentukan lapisan oksida TiO_2 dalam larutan elektrolit terjadi pada logam titanium. Larutan elektrolit yang digunakan merupakan larutan yang berbahan dasar asam dan zat organik dengan kandungan ion florida atau klorida (Mohamed and Rohani, 2011). Adapun reaksi yang terjadi pada anoda dan katoda sebagai berikut (Bai, *et al.*, 2008; Roy, *et al.*, 2011) :



Reaksi pada katoda yaitu terjadi reduksi air melepas gas H₂ yang menghasilkan gelembung gas disekitar plat *stainless* pada saat proses sintesis, kemudian pada anoda terjadi reaksi oksidasi Ti yang membentuk lapisan TiO₂. Secara kimia ion yang menembus penghalang lapisan oksida akan membentuk lubang kecil, dimana pada lubang kecil yang terbentuk dan kedalaman yang berbeda akan membentuk pori. Larutan elektrolit pada proses sintesis yang digunakan yaitu NH₄F berperan dalam menghasilkan F⁻ yang bertujuan untuk mendesolusi permukaan TiO₂ dan pembentukan *tube*. Adapun reaksi pembentukan pori pada lapisan oksida pada proses anodisasi sebagai berikut (Misriyani, *et al.*, 2017) :



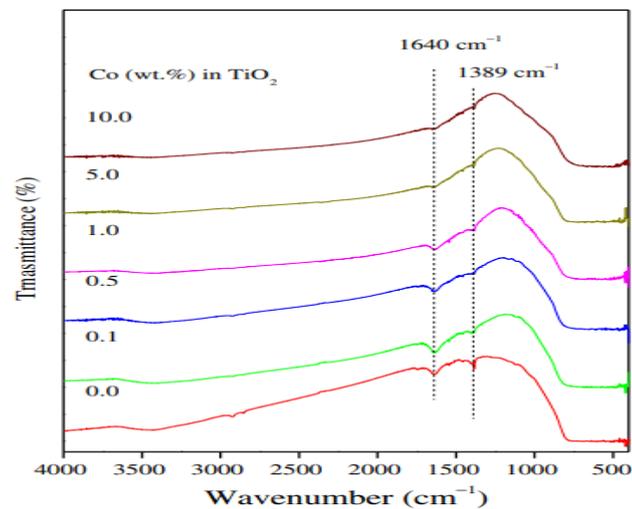
2.5 Karakterisasi

2.5.1 Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR)

Fourier Transformed Infrared (FTIR) merupakan salah satu instrumen yang digunakan untuk mengetahui spektrum vibrasi molekul yang berfungsi dalam menentukan struktur senyawa kimia. Keuntungan menggunakan FTIR adalah akurat, cepat, sensitif, dan dapat dilakukan langsung pada sampel tanpa tahapan pemisahan terlebih dahulu (Sulistiyani dan Nuril, 2017). FTIR termasuk kedalam instrumen yang menggunakan prinsip spektroskopi inframerah dan dilengkapi dengan transformasi *fourier* untuk mendeteksi dan menganalisa spektrum yang diperoleh. Sumber radiasi *infrared* (IR) pada instrumen yaitu terletak pada bilangan gelombang sekitar 4000-400 cm⁻¹ dalam mengukur puncak serapan dari suatu senyawa molekul (Suarsa dan Wayan, 2015).

Prinsip kerja dari FTIR adalah terdapat interaksi antara energi dalam bentuk inframerah dan materi, sehingga menyebabkan molekul-molekul bervibrasi. Energi dari inframerah yang tidak mencukupi dalam mengeksitasi elektron pada molekul yang ditambahkan merupakan salah satu penyebab utama terjadinya vibrasi. Inframerah yang bergerak melintasi celah menuju ke sampel berperan dalam mengontrol jumlah energi yang terdapat pada sampel. Inframerah tersebut akan

diserap oleh sampel, lalu akan menuju detektor, dimana sinyal yang masuk akan diukur, kemudian dikirim langsung ke komputer dan direkam dalam bentuk puncak-puncak atau *peak* (Skoog, *et al.*, 2014). Hasil analisis FTIR dapat dilihat pada Gambar 2.4.



Gambar 2. 4. Spektra FTIR TiO₂ terdoping Co (Ganesh, *et al.*, 2012).

2.5.2 X-Ray Diffraction (XRD)

X-Ray Diffraction (XRD) merupakan suatu metode yang dimanfaatkan untuk dapat mengetahui kisi dan tipe struktur kristal. Difraksi sinar-X dapat mengidentifikasi produk dengan menghitung tingkat kristalinitas berdasarkan intensitas tertinggi. Analisis XRD dapat digunakan untuk mengidentifikasi senyawa secara kualitatif maupun kuantitatif dalam menentukan kelimpahan senyawa disuatu campuran (Setianingsih, *et al.*, 2018). Prinsip kerja dari metode XRD yaitu pada kristal yang dikenai oleh sinar-X akan mentransmisikan intensitas sinar yang lebih rendah dibandingkan intensitas sinar yang datang, dikarenakan terdapat penyerapan oleh material dan juga penghamburan atom-atom dalam material tersebut (Sumnita, 2003).

Metode XRD memiliki sifat yang tidak merusak yaitu sampel tidak dipengaruhi oleh analisis, dan masih dapat digunakan untuk analisis lain. Selain itu, terdapat keunggulan dalam menggunakan metode difraksi sinar-X yaitu dapat menghasilkan difraktogram yang lebih spesifik terhadap komposisi kimia dan struktur kristal material, sehingga material mengandung komposisi kimia yang

sama namun strukturnya berbeda atau sebaliknya komposisinya berbeda namun strukturnya sama. Maka dari itu akan dihasilkan difaktogram yang berbeda sehingga dapat diidentifikasi (Setianingsih, *et al.*, 2018). Analisis XRD dapat digunakan untuk mengetahui struktur kristal TiO₂ yang terbentuk setelah proses anodisasi serta menentukan ukuran kristal rata-rata berdasarkan persamaan Debye Scherrer yang diberikan pada persamaan 4 (Monshi, *et al.*, 2012). Hasil analisis XRD dapat dilihat pada Gambar 2.5.

$$D = \frac{k \lambda}{\beta \cos \theta} \quad (4)$$

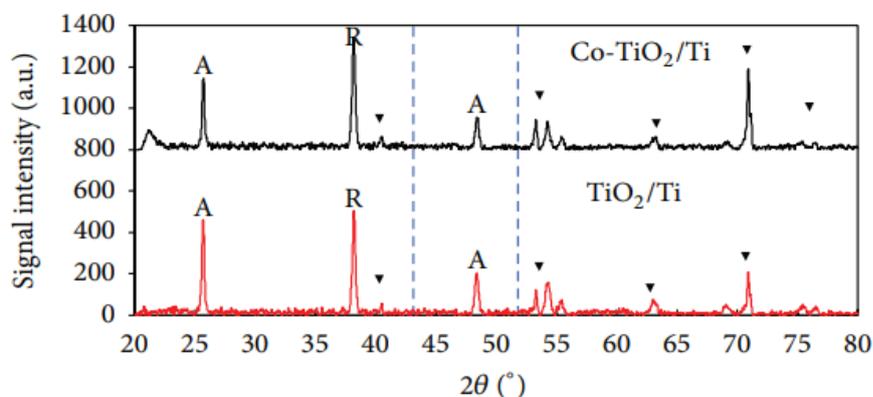
Dimana: k = shape factor (0,9)

λ = panjang gelombang

β = nilai FWHM (radian)

θ = sudut antara sinar tumbukan dan terdifraksi (derajat)

D = ukuran kristalin (nm)



Gambar 2. 5. Pola XRD TiO₂/Ti dan Co-TiO₂/Ti (Pozio, 2014).

2.5.3 Diffuse Reflectance Spectroscopy UV-Vis (DRS UV-Vis)

Analisis *Diffuse Reflectance Spectroscopy* UV-Vis (DRS UV-Vis) merupakan instrumen yang digunakan untuk mengetahui nilai energi *band gap* dari hasil sintesis material semikonduktor. Nilai *band gap* suatu material semikonduktor akan mempengaruhi proses eksitasi elektron dari pita valensi ke pita konduksi (Linsebigler, *et al.*, 1995). Besarnya energi *band gap* dari hasil sintesis ditentukan oleh hasil pengukuran panjang gelombang serapannya. Prinsip kerja analisis *Diffuse Reflectance Spectroscopy* UV-Vis (DRS UV-Vis) yaitu pengukuran

intensitas UV-Vis yang direfleksikan oleh suatu sampel. Nilai reflektansi yang terukur dari analisis DRS UV-Vis dilakukan berdasarkan teori Kubelka-Munk yang dihitung menggunakan persamaan Tauc (Ting and Chen, 2000) :

$$(h\nu\alpha)^{1/n} = A (h\nu - E_g) \quad (5)$$

Dimana : h = Konstanta plank

ν = Frekuensi vibrasi

α = Koefisien adsorpsi

A = Konstanta proposional

E_g = Energi celah pita

Nilai α pada persamaan 5 dapat disubstitusikan dengan fungsi reflektansi $F(R_\infty)$, menjadi persamaan :

$$(h\nu F(R))^{1/n} = A (h\nu - E_g) \quad (6)$$

Fungsi reflektansi dapat disubstitusi dengan koefisien Kubelka-Munk, menjadi persamaan :

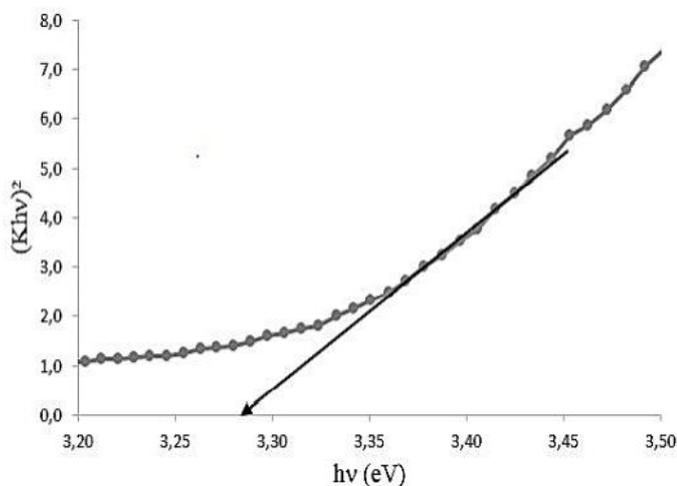
$$K = \frac{(1 - R^2)}{2R} \quad (7)$$

Sehingga persamaan Touc menjadi persamaan :

$$(kh\nu)^{1/n} = A (h\nu - E_g) \quad (8)$$

Untuk TiO_2/Ti merupakan semikonduktor dengan energi celah pita (*permitted direct transition*) dengan nilai $n = 1/2$.

Karakterisasi menggunakan DRS UV-Vis dapat digunakan untuk mengetahui besarnya energi celah pita atau *band gap* dari material semikonduktor yang telah disintesis. Material TiO_2 pada struktur *anatase* memiliki celah pita diatas 3,2 eV, namun struktur *rutile* 3,02 eV, dan struktur *brookite* 2,96 eV, dimana dapat mempengaruhi energi *band gap* dari material TiO_2 tersebut. Nilai *band gap* TiO_2 berkisar 3,0 – 4,0 eV (Ma, *et al.*, 2015). Hasil analisis DRS UV-Vis dapat dilihat pada Gambar 2.6.



Gambar 2. 6. Kurva *band gap* fotokatalis dari $\text{TiO}_2/\text{I}1$ (Fartiwi, et al., 2019).

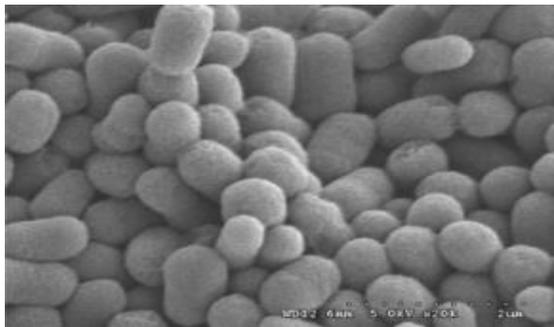
2.6 Uji Aktivitas Antibakteri

Antibakteri merupakan suatu zat kimia yang mampu menghambat pertumbuhan mikroorganisme walaupun dengan konsentrasi yang kecil. Titanium dioksida (TiO_2) merupakan material semikonduktor yang sering diaplikasikan sebagai antibakteri, dimana antibakteri yang terbuat dari fotokatalis TiO_2 dapat menghambat pertumbuhan bakteri yang disebabkan oleh TiO_2 dengan mengoksidasi air kemudian menghasilkan $\cdot\text{OH}$ yang dapat melisis dinding bakteri. Proses tersebut akan terjadi ketika *hole* pita valensi TiO_2 menerima elektron dari Koenzim A (CoA) sel bakteri yang membentuk CoA dimmer. Dimerisasi CoA inilah yang akan menghambat respirasi dan menyebabkan kematian bakteri tersebut (Pramadewi dan Wahyuni, 2015).

Bakteri *Escherichia coli* merupakan suatu jenis habitat yang alami di dalam saluran pencernaan baik manusia maupun hewan. *Escherichia coli* (*E.coli*) termasuk bakteri gram negatif yang berbentuk batang pendek berukuran $2\ \mu\text{m}$, diameter $0,7\ \mu\text{m}$, lebar $0,4\text{-}0,7\ \mu\text{m}$, tidak berspora, dan dapat bergerak (Greenwood, et al., 2007). Dinding sel bakteri gram negatif terdiri atas membran luar, peptidoglikan dan membran dalam. Peptidoglikan yang terdapat dalam bakteri gram negatif memiliki struktur yang lebih kompleks dibandingkan bakteri gram positif dan berfungsi dalam mencegah sel lisis, menyebabkan sel kaku, serta memberikan bentuk pada sel. Membran luar dari bakteri gram negatif terdiri dari

lipid, liposakarida dan protein. Pertumbuhan bakteri *Escherichia coli* berbentuk sirkular pada koloninya, konveks dan halus dengan bagian tepi yang tegas dapat dilihat pada Gambar 2.7. Berikut merupakan klasifikasi dari bakteri *Escherichia coli* (Songer and Post, 2005) :

Kerajaan : Bacteria
Filum : Proteobacteria
Kelas : Gammaproteobacteria
Ordo : Enterobacteriales
Famili : Enterobacteriaceae
Genus : *Escherichia*
Sepesies : *Escherichia coli*



Gambar 2. 7. Bakteri *Escherichia coli* (Kim, *et al.*, 2011).

Berdasarkan penelitian Taftiari, *et al.* (2012), penggunaan TiO₂:KA (karbon aktif) berhasil digunakan dalam mengurangi bakteri *Escherichia coli* (*E.coli*) 100% dengan waktu selama 3 jam yang diuji menggunakan *total plate count* (TPC) terhadap air yang telah dilakukan proses fotokatalis dengan bantuan sinar UV. Selain itu terdapat penelitian yang sama dilakukan oleh Fartiwi, *et al.* (2019), bahwa sampel TiO₂/Ti yang disintesis melalui proses anodisasi selama 60 menit memiliki daya hambat yang baik dengan diberikan bantuan sinar UV. Hal ini diakibatkan oleh bakteri *Escherichia coli* yang memiliki dinding sel tersusun dari satu atau beberapa peptidoglikan dan tidak mengandung asam teikoat sehingga dinding sel bakteri cepat rusak.