Pengaruh pH pada Proses Fotokatalis *Green Synthesis* TiO_2 NPs dalam Menurunkan Konsentrasi Logam Berat Cr^{6+} pada Air Limbah Tekstil

Natasya Yulia Rahayu[1)], Raden Kokoh Haryo Putro[1)*]
[1)]Program Studi Teknik Lingkungan, UPN Veteran Jawa Timur, Jl Rungkut Madya, Surabaya
*Email: radenkokoh.tl@upnjatim.ac.id

Abstrak

Limbah yang dihasilkan industri tekstil, khususnya batik, umumnya mengandung senyawa berbahaya bagi lingkungan berupa logam berat kromium (Cr) yang berasal dari penggunaan zat pewarna dalam proses produksi. Sumber utama logam berat tersebut antara lain senyawa pewarna seperti $CrCl_3$, $K_2Cr_2O_7$ dan zat mordan yang pengikat warna seperti ($Cr(NO_3)_2$), dan $PbCrO_4$. Keberadaan ion Cr^{6+} yang toksik menjadi fokus utama untuk diolah agar tidak menimbulkan dampak negatif bagi kesehatan manusia. Penelitian ini bertujuan untuk mengevaluasi pengaruh pH limbah cair dan lama penyinaran cahaya tampak terhadap proses penyisihan ion Cr^{6+}. Selain itu, penelitian ini juga mengkaji efektivitas TiO_2NPs hasil sintesis hijau dari ekstrak daun papaya sebagai katalis dalam menurunkan kadar Kromium Heksavalen. Penelitian dilakukan secara batch dengan massa TiO_2NPs 0,15 gr untuk 250 mL air limbah, variasi pH 3 dan 4, dan variasi waktu kontak 60, 120, 180, 240 menit. Hasil menunjukkan bahwa semakin lama waktu kontak, semakin tinggi persentase penyisihan Cr^{6+}, dengan efisiensi maksimum 99% pada waktu 240. Variasi pH menunjukkan bahwa pH rendah memiliki efektifitas dalam menurunkan konsentrasi Cr^{6+}. pH air limbah yang optimal berada pada pH 3 dengan efisiensi penyisihan hingga 99%.

Kata kunci: cahaya tampak, fotokatalis, TiO_2NPs, *green synthesis*, krom heksavalen (Cr^{6+})

Abstract

Textile industrial wastewater typically contains harmful compounds for the environment, namely heavy metal chromium (Cr) derived from the use of dyes during the production process. These heavy metals are typically derived from dyes such as $CrCl_3$, $K_2Cr_2O_7$, and mordants, which are dye binders including ($Cr(NO_3)_2$), and $PbCrO_4$. The toxic nature of Cr^{6+} heavy metals is a major concern that must be addressed to ensure they are not harmful to human health. The objective of this study is to analyze the effect of wastewater pH and visible light exposure time on the removal of Cr^{6+} heavy metals. Additionally, this study aims to analyze the effectiveness of green-synthesized TiO_2NPs as a catalyst in reducing Cr^{6+} levels. The study was conducted in batches using 0.15 g of TiO_2NPs per 250 mL of wastewater, with variations in pH (3 and 4) and contact time (60, 120, 180, and 240 minutes). The results showed that increasing the contact time increased the percentage of Cr^{6+} removal. The highest removal rate was achieved at a contact time of 240 minutes, with a removal percentage of 99%. pH variations indicated that lower pH levels were more effective in reducing Cr^{6+} concentrations. The optimal pH of the wastewater was pH 3, with a removal efficiency of up to 99%.

Keywords: *green synthesis, hexavalent chromium (Cr^{6+}), photocatalyst, TiO_2 NPs, visible light*

1. PENDAHULUAN

Industri tekstil terutama produk batik merupakan salah satu penghasil limbah kromium (Cr) tingkat tinggi, yang berasal dari penggunaan pewarna seperti $CrCl_3$, $K_2Cr_2O_7$, dan mordan seperti $Cr(NO_3)_2$ dan $PbCrO_4$ (Nurohmah *et al*., 2019). Di Indonesia, produksi batik umumnya

berlokasi di permukiman dan dikelola sebagai industri rumahan skala kecil. Karena kurangnya pengolahan air limbah yang tepat sebelum dibuang, polusi yang dihasilkan menimbulkan risiko serius bagi kesehatan manusia dan lingkungan, yang menyoroti perlunya metode pengolahan yang lebih efektif dan berkelanjutan.

Berbagai teknologi pengolahan air limbah telah dikembangkan untuk mengatasi masalah ini, termasuk Proses Oksidasi Lanjutan (AOPs). AOPs merupakan serangkaian metode pengolahan kimia yang menggunakan radikal hidroksil (•OH) dengan reaktivitas tinggi untuk menguraikan berbagai polutan organik maupun anorganik yang terlarut dalam air (Deng & Zhao, 2015). Salah satu metode AOPs yaitu fotokatalisis dengan kemampuannya untuk menghilangkan berbagai macam polutan melalui penggunaan cahaya dan material katalis.

Titanium dioksida (TiO_2) digolongkan sebagai katalis prospektif karena memiliki karakteristik tidak beracun, stabilitas kimia yang tinggi, sifat inert, ketersediaan yang melimpah, serta biaya yang ekonomis (Rahayu, 2024). Dalam bentuk nanopartikel, TiO_2 menawarkan luas permukaan dan reaktivitas yang lebih tinggi. Namun, sintesis konvensional nanopartikel TiO_2 seringkali melibatkan bahan kimia berbahaya yang menimbulkan masalah lingkungan. Oleh karena itu, sintesis ramah lingkungan telah muncul sebagai metode alternatif yang menggunakan ekstrak tumbuhan sebagai agen pereduksi dan penstabil alami. Ekstrak-ekstrak ini kaya akan fitokimia seperti fenol, flavonoid, dan protein, yang membantu menghasilkan nanopartikel stabil dengan ukuran dan bentuk yang terkontrol dengan baik (Sethy *et al*., 2020). Penelitian ini bertujuan untuk mengevaluasi efektivitas metode AOPs melalui proses fotokatalitik menggunakan katalis TiO_2 sintesis ramah lingkungan dalam mengurangi kandungan kromium dalam air limbah tekstil. Fokus penelitian ini adalah menganalisis pengaruh pH dan waktu penyinaran cahaya tampak terhadap proses fotokatalitik, serta menilai efisiensi degradasi kromium secara keseluruhan menggunakan TiO_2 hasil *green synthesis*. Kebaruan dari penelitian ini terletak pada pemanfaatan sinar matahari langsung sebagai sumber cahaya dalam proses fotokatalis dengan menggunakan katalis TiO_2 hasil *green synthesis*, yang jarang dikaji secara bersamaan sebelumnya. Penelitian ini diharapkan dapat berkontribusi pada pengembangan dalam proses pengolahan air limbah yang ramah lingkungan dan efisien.

2. BAHAN DAN METODE

Alat dan bahan

Penelitian ini menggunakan *Titanium IV Isopropoxide* (TTIP) sebagai prekursor Ti (Sigma Aldrich, 97%), ethanol 95% sebagai pelarut TTIP, daun papaya sebagai ekstrak bahan pereduksi, ammonia (NH_3), dan aquades. Peralatan penelitian yang digunakan meliputi *Hot plate stirrer*, *centrifuge*, *drying oven*, *Muffle Furnace*, Spektrofotometri UV-VIS, alu-mortar, FTIR spektrofotometri untuk identifikasi karakteristik berdasarkan gugus fungsi, dan timbangan analitic.

Metode

Proses pembuatan ekstrak daun pepaya diawali dengan pencucian daun, dilanjutkan pengeringan menggunakan sinar matahari, kemudian digiling hingga menjadi serbuk, dan akhirnya disimpan dalam wadah tertutup. Proses pembuatan ekstrak dilakukan dengan mencampurkan 10 gram serbuk daun pepaya ke dalam 100 mL akuades. Campuran tersebut diaduk menggunakan magnetic stirrer selama 60 menit pada suhu 50–60 °C. Setelah itu, ekstrak hasil campuran disaring menggunakan kertas saring sebelum digunakan dalam sintesis. Proses sintesis TiO_2 NPs didapatkan dengan menambahkan 65 mL 0,5 M TTIP (Titanium isopropoksida) $C_{12}H_{28}O_4Ti$ dalam 65 mL ekstrak daun pepaya dengan perbandingan 1:1 dalam pengadukan menggunakan *magnetic stirrer*. Setelah 30 menit, 50 mL amonia (NH_3) ditambahkan setetes demi setetes ke dalam campuran hingga memperoleh endapan. Endapan dipisahkan dari campuran menggunakan alat *centrifuge* dan dicuci dengan etanol untuk menghilangkan ion dan pengotor lainnya. Endapan yang telah dicuci dikeringkan dalam oven dengan suhu 100 ℃ dan dihaluskan menggunakan alu-mortar. Setelah itu, serbuk TiO_2 dikalsinasi pada suhu 570 ℃ dalam *muffle furnace* selama 3 jam untuk proses aktivasi TiO_2.
Proses fotokatalitik menggunakan *green synthesis* TiO_2NPs menggunakan ekstrak daun pepaya dilakukan pada air limbah industri tekstil yang mengandung logam berat Cr(VI). Tiga *beaker glass* berukuran 1000 mL masing-masing diisi dengan sampel air, lalu ditambahkan larutan H_2SO_4 0,1 M hingga pH larutan mencapai 3 dan 4. Sebanyak 250 mL sampel dituangkan ke erlenmeyer dan ditambahkan dengan TiO_2NPs sebanyak 0,15 gram. Proses fotokatalisis dilakukan dengan menempatkan sampel di bawah paparan sinar matahari pukul 10.00–14.00 WIB sambil diaduk menggunakan *magnetic stirrer*. Sebagai kontrol, digunakan sampel tanpa penambahan katalis TiO_2 NPs dan tanpa variasi pH. Setelah proses fotokatalis selesai, katalis TiO_2 NPs dipisahkan dari air sampel menggunakan *centrifuge* 9000 rpm selama 15 menit dan

air sampel disimpan di dalam botol kaca gelap untuk selanjutnya dianalisis kandungan Cr(VI) dengan menggunakan UV-VIS spektrofotometri. Hasil absorbansi kemudian dilakukan perhitungan persentase degradasi menggunakan persamaan

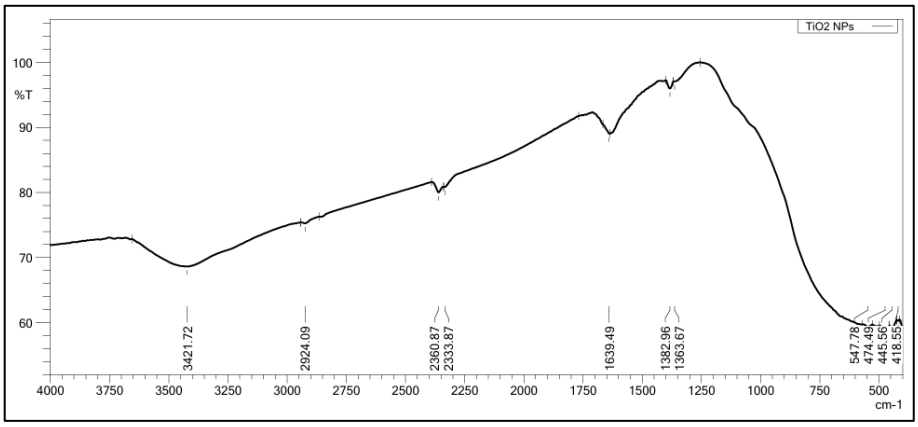
$$\%\, removal = \frac{(C_0 - C_t)}{C_t} \times 100 \quad (1)$$

C_0 merupakan konsentrasi Cr(VI) sebelum dilakukan fotodegradasi, dan
C_t merupaka konsentrasi Cr(VI) setelah t menit proses fotodegradasi.

3. HASIL DAN PEMBAHASAN

Karakteristik TiO_2 NPs

Proses sintesis katalis TiO_2 NPs dilakukan dengan tambahan ekstrak daun pepaya. Ektrak daun pepaya berperan sebagai agen pereduksi dan agen *capping* yang alami dan efektif dalam bentuk protein untuk menjaga hasil pertikel tetap stabil (Saini & Kumar, 2023). Kandungan senyawa aktif seperti tanin, flavonoid, dan polifenol yang akan bertindak sebagai agen pereduksi ionik dalam proses sintesis hijau (Olajire & Adesina, 2017).



Gambar 1. FTIR TiO_2 NPs hasil *green synthesis*

Morfologi dari TiO_2 sebagai semikonduktor yang disintesis melalui sintesis hijau dengan ekstrak daun pepaya dilakukan dengan analisa FTIR untuk mengetahui gugus fungsi pada TiO_2 . Gambar 1 menunjukkan bahwa terbentuk gugus fungsi TiO_2 dengan adanya ikatan Ti-O-Ti kuat pada panjang gelombang dengan rentang 418 - 547 cm^{-1}. Ikatan Ti-O-Ti berada pada nilai absorbansi (%T) di bawah 60% yang menunjukkan adanya gugus fungsi TiO_2 yang terlihat cukup jelas sehingga memiliki dominasi pada hasil material. Kehadiran ikatan O–H teridentifikasi melalui puncak serapan pada bilangan gelombang 3421,72 cm^{-1} dan 1639,49 cm^{-1} yang merepresentasikan gugus hidroksil akibat tidak adanya ikatan hidrogen. Penelitian yang dilakukan oleh (Riska & Putri, 2024) menunjukkan bahwa TiO_2 yang disintesis secara

hijau dengan daun papaya memiliki potensi fotokatalitik dengan ukuran partikel rata-rata 56 nm dan energi *band gap* sebesar 2,46eV.

Proses Fotokatalitik

Untuk mengetahui potensi TiO_2 NPs dalam proses fotokatalitik, dilakukan pengujian pada air limbah tekstil dengan penambahan TiO_2 NPs sebagai material semikonduktor dalam mendegradasi logam Cr(VI) di bawah paparan sinar matahari. Fotokatalis merupakan proses kimia yang memanfaatkan semikonduktor untuk mempercepat reaksi kimia. Ketika semikonduktor menyerap foton dengan energi yang sama atau lebih tinggi dari energi *bandgap*, elektron akan berpindah dari pita valensi ke pita konduksi, dan meninggalkan *hole* bermuatan positif di pita valensi.

$$TiO_2 + hv \rightarrow e^-{}_{cb} + h^+{}_{vb} \quad (2)$$

$$O_2 + TiO_2\ (e^-{}_{cb}) \rightarrow TiO_2 + \bullet {O_2}^- \quad (3)$$

$$H_2O + TiO_2(h^+{}_{vb}) \rightarrow TiO_2 + \bullet OH + H^+ \quad (4)$$

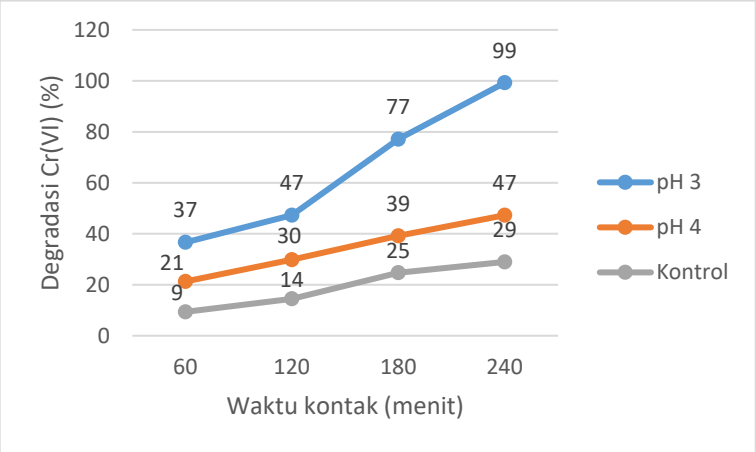
Elektron (e^-) dan *hole* (h^+) yang akan berperan dalam proses redoks untuk mendegradasi Cr(VI) menjadi Cr(III). h^+ akan berekasi dengan H_2O dan membentuk radikal hidroksida (-OH) dan e^- akan bereaksi dengan oksigen (O_2) yang terdapat dalam larutan dan menghasilkan radikal superoksida (-O_2) (Lettieri *et al.*, 2021). Logam kromium dalam larutan dapat bertahan sebagai anion dalam bentuk ${Cr_2O_7}^{2-}$ sehingga dalam proses redoks akan bereaksi dengan elektron.

$${Cr_2O_7}^{2-} + 14H^+ + 6e^- \rightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O \quad (5)$$

Persamaan tersebut menunjukkan bahwa reduksi krom heksavalen (Cr(VI)) akan semakin tinggi apabila keberadaan elektron juga semakin besar yang akan mengakibatkan kesetimbangan akan bergeser ke kanan dan menyebabkan hasil reduksi Cr(VI) akan meningkat. Keadaan tersebut diakibatkan oleh tingginya jumlah energi foton yang terserap pada permukaan katalis TiO_2, sehingga mempermudah aktivitas degradasi. Hasil tersebut sesuai dengan penelitian yang dilakukan oleh (Lestari *et al.*, 2015) yang menunjukkan bahwa penyinaran katalis TiO_2 dengan sinar matahari menghasilkan energi foton lebih besar dibandingkan dengan penyinaran menggunakan sinar UV yang ditandai dengan hasil degradasi *methylene blue* yang maksimal. Peningkatan energi foton menghasilkan radikal hidroksil (–OH) secara lebih efektif, yang selanjutnya berperan dalam mekanisme reduksi (Ramadhani *et al.*, 2017).

Tabel 1. Konsentrasi Cr^{6+} setelah proses fotokatalisis dengan TiO_2 *NPs*

pH	Waktu Kontak (menit)	Konsentrasi Cr^{6+} (mg/L)	Removal (%)
7,5	Sampel Awal	5,60	
3	60	3,55	37
	120	2,95	47
	180	1,28	77
	240	0,04	99
4	60	4,41	21
	120	3,93	30
	180	3,41	39
	240	2,95	47



Gambar 2. Hubungan pH larutan dengan persentase degradasi Cr(VI)

Berdasarkan hasil uji aktivitas selama 4 jam di bawah paparan sinar tampak cahaya matahari cerah pada pukul 10.00 – 14.00 WIB didapatkan persentase degradasi Cr^{6+} tertinggi sebesar 99% pada kondisi pH 3, 47% pada kondisi pH 4, 29% pada kondisi kontrol yaitu pada kondisi pH air limbah awal yaitu 7,5 dan tanpa adanya katalis. Dari hasil uji didapatkan bahwa persentase degradasi Cr(VI) paling optimal pada air limbah tekstil sebesar 99% pada pH 3 yang menunjukkan bahwa semakin rendah kondisi pH larutan maka semakin besar persentase (%) penyisihan Cr^{6+}. Penelitian yang dilakukan oleh Slamet (Slamet *et al.*, 2010) juga mengatakan bahwa Fotokatalisis TiO_2 paling optimal terjadi pada pH rendah yaitu pH 2 dengan persentase *removal* Cr(VI) hingga 75% dan pada pH 3 *removal* Cr(VI) mencapai 51%. Hal tersebut menunjukkan bahwa nilai pH sangat mempengaruhi proses degradasi Cr^{6+} dalam proses fotokatalitik. Pada kondisi asam, katalis akan mengalami protonasi sehingga bermuatan positif sehingga akan lebih mudah untuk mereduksi ion Cr(VI) dalam bentuk $HCrO_4^-$ yang memiliki muatan negatif. Selain itu, pH juga mempengaruhi kecepatan perpindahan ion OH dari larutan

ke permukaan TiO_2 yang akan membentuk radikal •OH. Hal tersebut dipengaruhi oleh daya hantar listrik yang cukup tinggi pada kondisi pH rendah (Ramadhani *et al*., 2017). Muatan katalis dalam larutan dipengaruhi oleh pH. Pada pH_{pzc} (*point of zero charge*) sebesar 6,25, semikonduktor tidak bermuatan. Jika pH larutan < 6,25, permukaan TiOH cenderung bermuatan positif, sedangkan pada pH > 6,25 permukaan TiOH bermuatan negatif. Hal tersebut mengakibatkan katalis TiO_2 akan tarik menarik ion Cr(VI) yang bermuatan negatif pada kondisi asam melalui gaya elektrostatik (Andayani *et al*., 2015).

$$pH < pzc: TiOH + H^+ \rightarrow TiOH_2{}^+ \quad (6)$$

$$pH > pzc: TiOH + OH^- \rightarrow TiO^+ + H_2O \quad (7)$$

Sampel kontrol dilakukan tanpa adanya penambahan katalis maupun variasi pH sehingga pH larutan merupakan pH air limbah asli (pH 7,5). Sampel ini bertujuan untuk mengetahui hasil proses fotodegradasi di bawah paparan sinar tampak cahaya matahari pukul 10.00 – 14.00 WIB tanpa adanya katalis TiO_2 NPs dalam menurunkan kandungan Cr^{6+}. Penelitian ini menunjukkan bahwa sampel kontrol mengalami degradasi Cr^{6+} tertinggi yaitu sebesar 29%. Hasil tersebut menegaskan bahwa ion Cr^{6+} dapat mengalami degradasi melalui paparan sinar matahari. Eksperimen dilaksanakan di bawah sinar matahari langsung dengan suhu rata-rata 35 °C.

4. KESIMPULAN

Katalis TiO_2 NPs yang disintesis secara hijau dengan bantuan ekstrak daun papaya memiliki potensi dalam fotokatalitik untuk mendegradasi logam berat Cr^{6+} dalam air limbah tekstil di bawah sinar tampak. Proses fotokatalitik ini dipengaruhi oleh waktu kontak penyinaran dan pH sampel. Efektivitas tertinggi didapat pada sampel dengan derajat keasaman pH 3 dengan persentase degradasi sebesar 99% dalam kurun waktu 240 menit di bawah paparan sinar matahari. Sehingga dapat disimpulkan bahwa TiO_2NPs yang disintesis secara hijau memiliki potensi dalam proses fotokatalitik untuk mereduksi polutan Cr^{6+} dengan metode yang ramah lingkungan dan minim energi.

DAFTAR PUSTAKA

Andayani, W., Sumartono, A., & Lindu, M. (2015). Photocatalytic degradation of dissolved organic matter in the ground water employing TiO_2 film supported on stainless steel plate. *Jurnal Ilmiah Aplikasi Isotop Dan Radiasi*, *8*(1), 11–20.

Deng, Y., & Zhao, R. (2015). Advanced Oxidation Processes (AOPs) in wastewater treatment. *Current Pollution Reports*, *1*(3), 167–176. https://doi.org/10.1007/s40726-015-0015-z

Lestari, Y. D., Wardhani, S., & Khunur, M. M. (2015). Degradasi methylene blue menggunakan fotokatalis TiO_2-N/Zeolit dengan sinar matahari. *Kimia Student Journal*, *1*(1), 592–598.

Lettieri, S., Pavone, M., Fioravanti, A., Amato, L. S., & Maddalena, P. (2021). Charge carrier processes and optical properties in TiO_2 and TiO_2-based heterojunction photocatalysts: A review. *Materials*, *14*(7). https://doi.org/10.3390/ma14071645

Rahayu, S. L. (2024). Green synthesis nanopartikel TiO_2 dengan ekstrak kulit buah menteng (Baccaurea racemosa) sebagai fotokatalis untuk degradasi Acid Red-183. Skripsi. UIN Syarif Hidayatullah. Jakarta

Nurohmah, A. R., Lestari, I., Stulasti, K. N. R., Jihad, A., & Khusyaeri, H. (2019). Adsorbsi kontinyu logam Cr dan Pb dari limbah industri tekstil dengan limbah kulit pisang. *Equilibrium Conference: Seminar Nasional Teknik Kimia Eco-SMART Universitas Sebelas Maret 2019*.

Olajire, A. A., & Adesina, E. O. (2017). Green approach to synthesis of Pt and Bimetallic Au@Pt Nanoparticles using carica papaya leaf extract and their characterization. *Journal of Nanostructures*, *7*(4), 338–344. https://doi.org/10.22052/jns.2017.54219

Ramadhani, S. U., Destiarti, L., & Syahbanu, I. (2017). Degradasi bahan organik pada air gambut. *Jkk*, *6*(1), 50–56.

Saini, R., & Kumar, P. (2023). Green synthesis of TiO_2 nanoparticles using Tinospora cordifolia plant extract & its potential application for photocatalysis and antibacterial activity. *Inorganic Chemistry Communications*, *156*(111221). https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.inoche.2023.111221

Sethy, N. K., Arif, Z., Mishra, P. K., & Kumar, P. (2020). Green synthesis of TiO_2 nanoparticles from Syzygium cumini extract for photo-catalytic removal of lead (Pb) in explosive industrial wastewater. *Green Processing and Synthesis*, *9*(1), 171–181. https://doi.org/10.1515/gps-2020-0018

Slamet., Syakur, R., & Danumulyo, W. (2010). Pengolahan limbah logam berat Chromium (VI) dengan fotokatalis TiO_2. *MAKARA of Technology Series*, *7*(1), 1–7. https://doi.org/10.7454/mst.v7i1.132