

**Karakterisasi Fotokatalis Untuk Fotoreduksi Karbon Dioksida Menjadi Asam Format Dalam Fasa Akuatik**

***Photocatalyst Characterization for Photoreduction of Carbon Dioxide to Produce Formic Acid in Aquatic Phase***

Jenny Rizkiana\*, Al Fattah Suyadi, Dzaky Auliardi, Hary Devianto, Tatang Hernas Soerawidjaja

Department of Chemical Engineering, Faculty of Industrial Technology, Institut Teknologi Bandung, Jl. Ganesha No.10, Bandung 40132

\*Corresponding Author: jr@che.itb.ac.id

Received: 2019-12-18

Received in revised: 2020-4-12

Accepted: 2020-5-27

Available online:2020-5-31

**Abstract**

*Photoreduction of carbon dioxide is one of the promising method to reduce greenhouse gas emission. Carbon dioxide can be converted into organic chemical that has higher economic value by utilizing light energy. One of the favorable product is formic acid which is can be used as hydrogen-carrier. For this process, photocatalyst plays important role as it can increase the rate of reaction and as well as the selectivity as such more desirable product can be produced. The objective of present study is to develop photocatalyst which can significantly catalyze the photoreduction process of CO<sub>2</sub> to form formic acid. Zinc titanate doped with aluminium is used as the base photocatalyst. Photoreduction process is held in room condition using three 2800 lm lamp. Qualitative analysis of the product is done by silver solid test and acidity test while quantitative analysis is done by High Performance Liquid Chromatography (HPLC) test. The silver solid test results confirm that formic acid is formed during process. Based on acidity profile data, anthocyanin as photosensitizer could increase higher acidity in the mixture than melanin. However, the concentration of formic acid in the solution is still very low so that it cannot be detected by HPLC.*

*Keywords: Photocatalyst, Photosensitizer, Photoreduction, Formic Acid, Carbon Dioxide*

**Abstrak (Indonesian)**

Fotoreduksi karbon dioksida adalah salah satu metode yang dapat digunakan untuk menurunkan emisi gas rumah kaca. Karbon dioksida dapat diubah menjadi senyawa kimia yang bernilai lebih tinggi dengan memanfaatkan energi cahaya. Salah satunya yaitu asam format yang dapat berperan sebagai senyawa pembawa hidrogen. Pada proses ini, fotokatalis memiliki peran penting untuk mempercepat laju reaksi dan meningkatkan selektivitas. Tujuan dari penelitian ini adalah untuk mengembangkan fotokatalis yang secara signifikan dapat mempercepat proses fotoreduksi CO<sub>2</sub> menjadi asam format. Seng titanat yang didoping dengan aluminium digunakan sebagai fotokatalis. Proses fotoreduksi dilakukan pada kondisi ruang menggunakan tiga lampu 2800 lm. Analisis kualitatif produk dilakukan dengan uji padatan perak dan uji keasaman sedangkan analisis kuantitatif dilakukan dengan uji *High Performance Liquid Chromatography* (HPLC). Hasil uji padatan perak mengkonfirmasi bahwa asam format terbentuk selama proses ini. Berdasarkan data profil keasaman, antosianin sebagai fotosensitizer dapat meningkatkan keasaman lebih tinggi dalam campuran daripada melanin. Namun, konsentrasi asam format dalam larutan masih sangat rendah sehingga tidak dapat dideteksi oleh HPLC.

*Kata Kunci: Fotokatalis, fotosensitizer, fotoreduksi, asam format, karbon dioksida*

**PENDAHULUAN**

Karbon dioksida merupakan gas rumah kaca (GRK) yang paling banyak diemisikan dari aktivitas

manusia. *Intergovernmental Panel on Climate Change* (IPCC) melaporkan bahwa bahan bakar fosil menyumbang sekitar tiga perempat dari peningkatan

emisi CO<sub>2</sub> antropogenik sementara sisanya dikaitkan dengan perubahan penggunaan lahan seperti deforestasi. Emisi ini dianggap telah menyebabkan ketidakseimbangan dalam termodinamika Bumi dan atmosfer. Konsekuensi ketidakseimbangan termodinamika emisi GRK (Gas Rumah Kaca) antropogenik dapat dikategorikan ke dalam dua kelas, yaitu penyerapan di lautan, dan akumulasi di atmosfer. Penyerapan karbondioksida oleh lautan tampaknya telah memainkan peran sebagai penyerap alami untuk mitigasi GRK antropogenik. Hal itu dapat memengaruhi sifat fisik dan kimiawi lautan sehingga akan berakibat pula terhadap biogeokimia laut.

Akumulasi CO<sub>2</sub> di atmosfer menyebabkan pemanasan global karena kemampuannya untuk penyerapan dan pemancaran radiasi inframerah. Peningkatan temperatur global akan menyebabkan perubahan-perubahan di bumi seperti naiknya permukaan air laut, peningkatan intensitas kejadian cuaca yang ekstrim, serta perubahan jumlah dan pola presipitasi. Akibat lainnya adalah penurunan hasil pertanian, pencairan gletser, kepunahan berbagai jenis hewan dan gangguan kesehatan manusia karena peningkatan insiden alergi dan penyakit pernafasan karena udara lebih hangat akan memperbanyak polutan, spora dan serbuk sari. Jadi, pengurangan akumulasi CO<sub>2</sub> dan emisi GRK lainnya dipandang sebagai keharusan. Penangkapan dan penyimpanan karbon atau *carbon capture and storage* (CCS) telah dipandang sebagai jembatan untuk penurunan emisi karbon masa depan (Sun dkk., 2020, Whitney dkk., 2019).

Namun, setelah tiga dekade penelitian, teknologi ini juga menghadapi hambatan karena biaya desain dan operasi yang masih tinggi dan tidak layak untuk aplikasi seperti peningkatan pemulihan minyak/gas. Ketidakpastian ini juga terkait dengan keabadian CO<sub>2</sub> yang disimpan dan apakah gas ini akan tetap terkunci di bawah tanah selamanya (Kim dkk., 2009). Dengan demikian, penelitian di bidang manajemen karbon terlihat bergeser ke arah penangkapan dan pemanfaatan CO<sub>2</sub> atau *carbon capture and utilization* (CCU) sebagai arah alternative baru. Ini bisa menambah manfaat bagi keekonomian proses penangkapan karbon. Salah satu aplikasi dalam CCU adalah reaksi fotokatalisis CO<sub>2</sub> dengan menggunakan partikel semikonduktor.

Fotokatalis merupakan senyawa logam maupun non-logam yang dapat mempercepat laju reaksi yang menggunakan energi cahaya. Titanium dioksida (TiO<sub>2</sub>) mendapat sejumlah perhatian karena sifat fisis, keelektrikan, dan optisnya sebagai fotokatalis. Titanium dioksida dikenal sebagai katalis untuk

memecah air secara fotoelektrokimia menjadi gas hidrogen dan oksigen. Titanium dioksida telah diutilisasi dalam bentuk film tipis untuk fotokatalisis, namun penggunaan yang paling luas dari TiO<sub>2</sub> untuk fotokatalisis ialah bubuk Degussa P25 komersil, sebuah campuran anatase dan rutil TiO<sub>2</sub> dengan ukuran partikel kira-kira 20 – 30 nm dan luas permukaan sebesar 50 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>. (Williams dkk., 2012, Bandar dkk., 2014, Rachim dkk., 2017, Tahya dkk., 2019). Secara umum, aktivitas fotokatalitik dari TiO<sub>2</sub> bergantung kuat pada struktur fasa, ukuran kristal, luas permukaan spesifik, dan struktur pori. Anatase mempunyai kemampuan absorpsi terhadap cahaya matahari yang lebih kecil dari rutil dikarenakan memiliki band gap yang besar (3,2 eV) dibandingkan dengan rutil (3,0 eV), namun aktivitas fotokatalitik dari anatase jauh lebih tinggi dibandingkan rutil.

Berdasarkan penjelasan sebelumnya, hal ini dikarenakan anatase mempunyai kapasitas permukaan adsorpsi yang lebih tinggi terhadap gugus hidroksil dan laju rekombinasi pembawa muatan yang lebih rendah dari rutil. Aktivitas fotokatalitik yang lebih rendah pada rutil ini dikarenakan ukuran bulirnya yang lebih besar, luas permukaan spesifik yang lebih rendah, dan kapasitas permukaan adsorpsi yang buruk. Sebagai tambahan, waktu hidup elektron dan lubang yang terfotogenerasi pada anatase memiliki orde magnitude yang lebih tinggi dari elektron dan lubang yang terfotogenerasi pada rutil, sehingga hal ini sangat meningkatkan peluang elektron dan lubang yang terfotoeksitasi untuk berpartisipasi pada reaksi kimia di permukaan. Maka dari itu, investigasi pada struktur dan massa efektif fotokatalis sangat penting untuk memahami perbedaan performansi fotokatalitik diantara TiO<sub>2</sub> anatase, rutil, dan brookite. (Zhang dkk., 2014). Selain titanium dioksida (TiO<sub>2</sub>), ZnO juga dikenal sebagai fotokatalis. Salah satu enzim, karbonik anhidrase, dapat mengkatalisis interkonversi secara cepat antara karbon dioksida dan air menjadi bikarbonat dan proton, sebuah reaksi reversible yang terjadi cukup lambat jika tidak menggunakan katalis. Zn merupakan atom pusat dari enzim karbonik anhidrase.

Kandidat fotokatalis yang akan digunakan pada penelitian ini yaitu Zn<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>8</sub> sebagai gabungan dari katalis yang memecah air menjadi hidrogen dan atom pusat enzim karbonik anhidrase yang menkonversi CO<sub>2</sub> menjadi bikarbonat. Namun, band gap minimum dan maksimum dari zinc titanates adalah 3,28 eV dan 3,87 eV. Band gap Zn<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>8</sub> masih sangat besar dan belum masuk kedalam rentang penyerapan cahaya tampak sekitar 1,6 sampai dengan 3,2 eV. Salah satu upaya yang dapat dilakukan adalah mengganti

sebagian atom Ti dengan atom Al dengan harapan struktur menjadi spinel yang lebih mulus. Menurut Katsue dkk. (1973), campuran oksida  $ZnO \cdot Al_2O_3$  dan  $TiO_2 \cdot Al_2O_3$  mencapai keasaman maksimum pada nisbah molar  $ZnO/Al_2O_3$  maupun  $TiO_2/Al_2O_3$  sekitar 9/1. Keasaman meningkat mengindikasikan bahwa konduktivitas semikonduktor meningkat sehingga band gap akan menurun. Jika yang dipenuhi adalah  $ZnO/Al_2O_3$  9/1 maka rumus molekul semikonduktor oksida ternernya adalah  $2ZnO \cdot 0,22Al_2O_3 \cdot 2,56TiO_2$  atau  $Zn_2Ti_{2,56}Al_{0,44}O_{7,78}$ . Jika yang dipenuhi adalah  $TiO_2/Al_2O_3$  9/1 maka rumus molekul semikonduktor oksida ternernya adalah  $2ZnO \cdot 0,27Al_2O_3 \cdot 2,46TiO_2$  atau  $Zn_2Ti_{2,46}Al_{0,54}O_{7,73}$ . Titik tengah dari kedua komposisi itu adalah  $2ZnO \cdot 0,25Al_2O_3 \cdot 2,5TiO_2$  atau  $Zn_2Ti_{2,5}Al_{0,5}O_{7,75}$ .

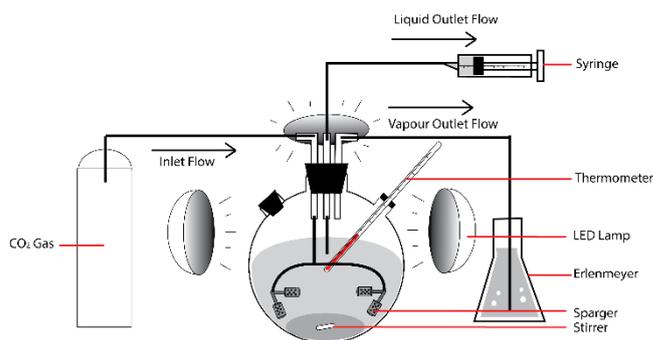
Sensitisasi permukaan dari semikonduktor fotokatalis dengan sela pita yang lebar melalui penyerapan kimia atau penyerapan warna fisik dapat meningkatkan efisiensi proses eksitasi. (Linsebigler, dkk., 1995). Proses fotosensitisasi dapat memperlebar rentang panjang gelombang eksitasi untuk fotokatalis melalui eksitasi sensitizer yang diikuti dengan pemindahan muatan menuju semikonduktor. Beberapa pigmen yang biasa digunakan yaitu eritrosin B, tionin, dan  $Ru(bpy)^{32+}$ . Fotosensitizer untuk reduksi  $CO_2$  sebaiknya mempunyai sifat fotofisika dan elektrokimia (1) Absorbansi yang lebih kuat pada gelombang eksitasi daripada bahan lain yang ada, seperti reduktan dan katalis, jika memungkinkan akan lebih baik pada daerah cahaya tampak karena pemanfaatan cahaya matahari yang efisien, (2) Waktu emisi yang lama, karena keperluan dari proses quenching yang efisien dan reduktif, (3) Kekuatan oksidasi yang kuat pada kondisi tereksitasi, untuk menangkap elektron dari reduktan, dan (4) Stabilitas yang tinggi terhadap OERS yang dihasilkan setelah pemindahan electron

Pada penelitian ini melanin dan antosianin digunakan sebagai pigmen penyerap cahaya matahari atau fotosensitizer. Alasan pemilihan pigmen ini adalah karena sumber biomassa penghasil pigmen melanin dan antosianin yang melimpah di Indonesia, yang sebagian besar dapat ditemukan pada buah-buahan. Pada penelitian ini akan diteliti mengenai pengaruh kondisi operasi pembuatan  $Zn_2Ti_{2,5}Al_{0,5}O_{7,75}$  terhadap sifatnya sebagai fotokatalis. Selain itu penelitian ini juga akan meneliti mengenai kinerja fotokatalis yang dihasilkan untuk produksi asam format dan menentukan efek penambahan fotosensitizer terhadap produksi asam format hasil reaksi fotoreduksi.

## METODOLOGI

### Alat dan Bahan

Alat-alat yang digunakan adalah satu set alat fotoreaktor (Gambar 1), Kotak Iradiasi 45 x 55 x 70 cm, Lampu LED 30 W 2800 lm, *Spectrometer X-Ray Diffraction*, *Spectrophotometer UV-Vis*, dan pH meter Lutron PH-201. Bahan-bahan yang digunakan untuk pembuatan fotokatalis adalah Larutan  $TiCl_4$ , Padatan  $ZnCl_2$ , Padatan  $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ , Larutan  $H_2O_2$ , Padatan  $NH_4OH$ , Padatan  $NH_4Cl$  dan aquades. Bahan utama lainnya seperti gas  $CO_2$ , dan fotosensitizer yang digunakan yaitu pigmen melanin dan antosianin.



Gambar 1. Set Alat Fotoreaktor

### Prosedur kerja

#### Pembuatan Fotokatalis

Katalis  $Zn_2Ti_{2,5}Al_{0,5}O_{7,75}$  disintesis dengan metode kopresipitasi. Larutan garam dari logam-logam katalis ( $Zn(NO_3)_2$ ,  $TiCl_4$ , dan  $Al(NO_3)_3$ ) disiapkan dengan perbandingan konsentrasi sedemikian rupa sehingga perbandingan logam-logamnya sesuai dengan katalis yang dikehendaki.

Kopresipitasi dilakukan pada larutan buffer ber-pH 8,3 dan dijaga dengan menambahkan larutan basa selama kopresipitasi berlangsung. Padatan presipitat kemudian dicuci dengan aqua dm untuk membilas sisa garam yang tertinggal. Presipitat yang telah dicuci kemudian disaring dan dikeringkan menggunakan oven pada suhu  $105\text{ }^\circ\text{C}$  selama 8 jam. Padatan kering kemudian dikalsinasi atau didekomposisi termal hidroksidanya pada suhu yang telah ditetapkan sesuai variasi yang diinginkan selama 3 jam.

Fotokatalis dilarutkan dalam aqua demineralisasi dengan fotosensitizer dan ditempatkan pada fotoreaktor. Fotoreaktor diarahkan tepat dibawah cahaya lampu. Kemudian  $CO_2$  dialirkan ke dalam fotoreaktor untuk direduksi menjadi asam format. Analisis kualitatif produk dilakukan dengan uji padatan perak dan uji keasaman sedangkan analisis

kuantitatif dilakukan dengan uji *High Performance Liquid Chromatography* (HPLC).

**Analisis data**

Analisis fasa kristal dilakukan dengan mengacu pada ASTM D3906-03. Sampel diradiasi dengan anoda Cu pada panjang gelombang 1,54060 Å. Difraktogram hasil uji XRD diolah dengan menggunakan aplikasi Match versi 3.0 dan Crystallography Open Database (COD) untuk mengkonfirmasi fase yang terbentuk. Analisis band gap fotokatalis dilakukan dengan menggunakan UV-Vis spektrometer Ocean Optics yang ada di lab P2 TELIMEK (Pusat Penelitian Tenaga Listrik dan Mekatronik), LIPI Bandung. Data reflektansi yang diperoleh hasil analisis UV-Vis Spektrofotometer dikonversi menjadi data absorbansi menggunakan persamaan Kubelka-Munk diperlihatkan pada Persamaan 1.

$$F(R) = \frac{(1-R)^2}{2R} \tag{1}$$

**HASIL DAN PEMBAHASAN**

**Karakteristik Kristal Fotokatalis**

Perbandingan difraktogram hasil uji XRD sampel fotokatalis yang dikalsinasi pada temperatur 200 °C (S-200), temperatur 400 °C (S-400) dan temperatur 600 °C (S-600) diperlihatkan pada Gambar 2 Interpretasi data XRD berupa persen kristalinitas sampel fotokatalis diperlihatkan pada Tabel 1.

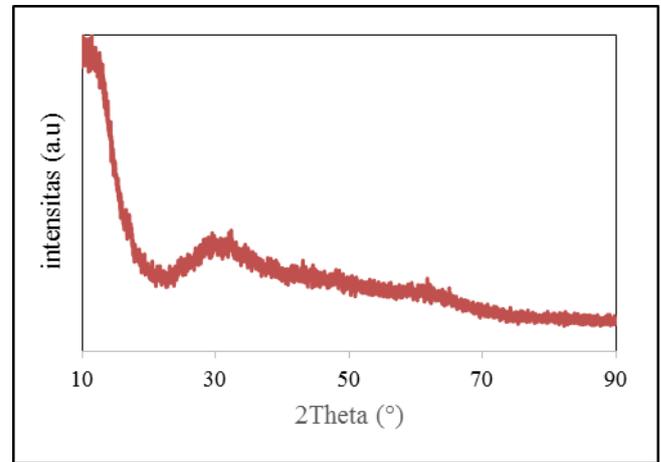
Tabel 1. Persen Kristalinitas Sampel Fotokatalis

No	Fotokatalis	Kristalinitas (%)
1	S-200	0
2	S-400	0
3	S-600	78,2

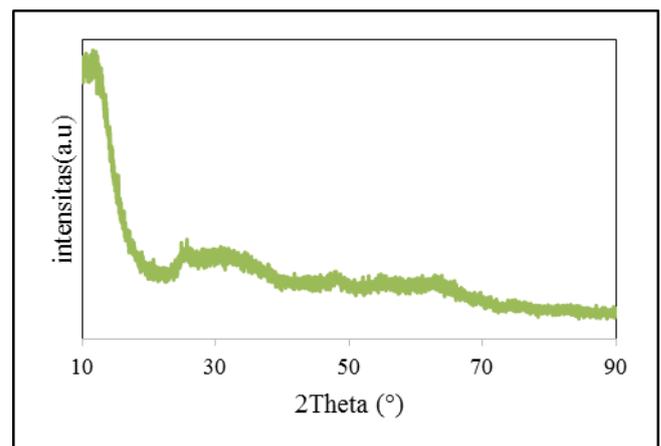
Pola difraktogram sampel fotokatalis yang dikalsinasi pada temperatur 200 °C (S-200) dan temperatur 400 °C (S-400) menunjukkan tidak adanya puncak difraksi. S-200 dan S-400 yang diperoleh memiliki fase amorf. Pola difraktogram sampel fotokatalis yang dikalsinasi pada temperatur 600 °C (S-600) menunjukkan adanya puncak-puncak yang mengindikasikan terbentuknya fase kristalin. S-600 memiliki persen kristalinitas sebesar 78,2%.

Pola difraktogram S-600 diolah dengan menggunakan aplikasi Match versi 3.0 dan Crystallography Open Database (COD) untuk mengkonfirmasi fasa yang terbentuk. Puncak

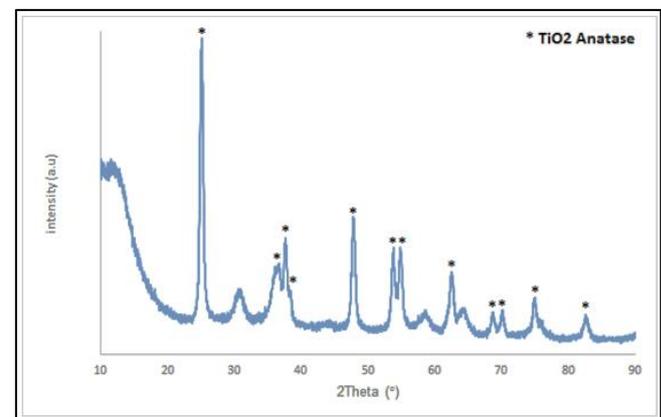
difraktogram pada 2θ sama dengan 25,00°; 36,89°; 37,57°; 38,35°; 47,69°; 53,67°; 54,70°; 62,47°; 70,05°; dan 82,33° memiliki banyak kesamaan dengan puncak difraktogram TiO<sub>2</sub> anatase.



(a)



(b)



(c)

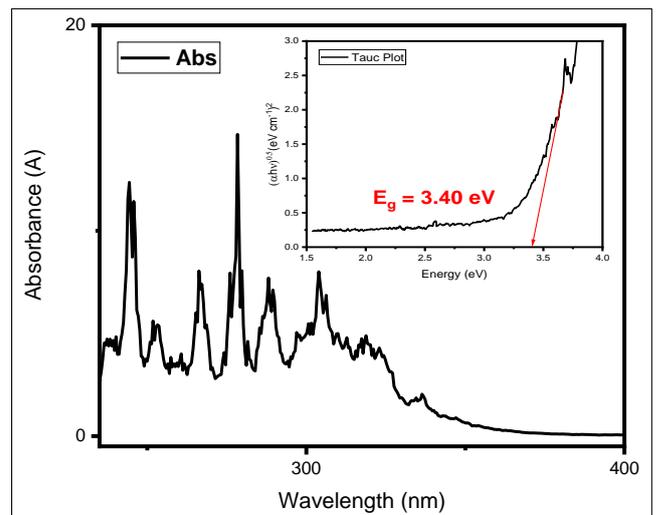
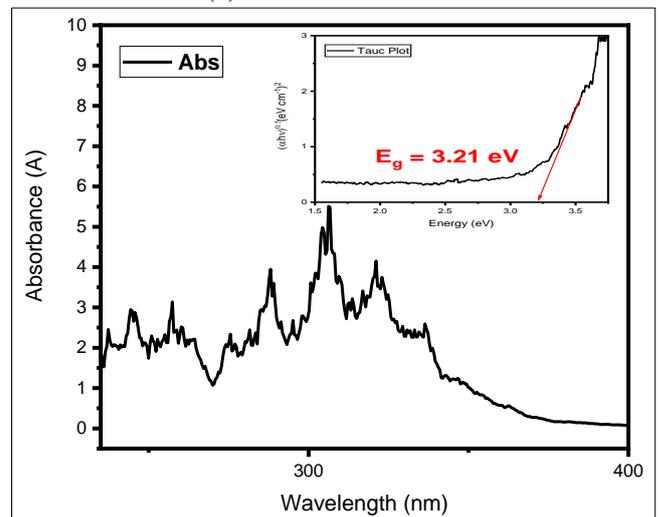
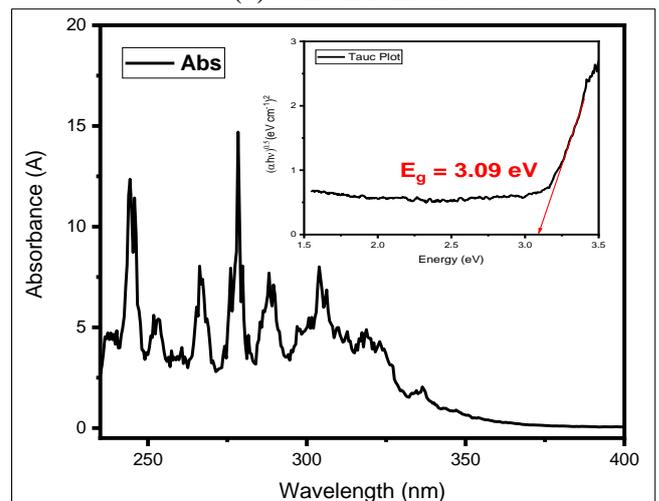
Gambar 2. Pola difraktogram XRD Fotokatalis pada temperatur kalsinasi (a) 200 °C (S-200), (b) 400 °C (S-400) dan (c) 600 °C (S-600)

Puncak difraktogram fotokatalis S-600 pada  $2\theta$  sama dengan  $30,89^\circ$ ;  $58,58^\circ$  dan  $60,95^\circ$  tidak ditemukan kecocokan dengan puncak-puncak difraktogram oksida Ti, Zn ataupun Al sehingga menunjukkan bahwa fotokatalis S-600 mengandung pengotor yang tidak diketahui. Tidak ada puncak oksida Zn maupun Al yang terbentuk, sehingga mengindikasikan bahwa Zn dan Al dalam fase amorf. Fase kristal Fotokatalis pada temperatur kalsinasi  $600^\circ\text{C}$  (S-600) diperlihatkan pada Gambar 2c.

$\text{TiO}_2$  diamati sebagai kristal yang dominan di dalam fotokatalis S-600. Hal ini dapat terjadi akibat perbandingan molar  $\text{Ti}^{4+}/\text{Zn}^{2+}$  dan  $\text{Ti}^{4+}/\text{Al}^{3+}$  yang besar, dimana perbandingan  $\text{Ti}^{4+}/\text{Zn}^{2+}$  adalah  $5/4$  dan  $\text{Ti}^{4+}/\text{Al}^{3+}$  adalah  $5/1$ .  $\text{TiO}_2$  dapat terbentuk dalam tiga fase yang berbeda yaitu brookite, anatase dan rutil. Temperatur kalsinasi sangat menentukan dalam pembentukan struktur kristal  $\text{TiO}_2$ , kalsinasi  $\text{TiO}_2$  pada  $500^\circ\text{C}$  biasanya hanya akan menghasilkan pembentukan fase anatase sedangkan kalsinasi pada  $600^\circ\text{C}$  dapat menghasilkan campuran fase anatase dan rutil bergantung pada batas atas dari reaksi eksotermik (Lotus dkk., 2010, Stefanska dkk., 2018). Akan tetapi hasil fotokatalis S-600 yang diperoleh tidak ditemukan adanya fase  $\text{TiO}_2$  rutil. Ada kemungkinan bahwa keberadaan alumina di dalam campuran  $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  dapat menghambat transisi fase rutil sebagaimana yang telah dilaporkan dalam penelitian yang dilakukan oleh Lotus dkk. (2010).

Telah dilaporkan pula oleh Stefańska (2018) bahwa kombinasi  $\text{TiO}_2$  dan ZnO mengakibatkan penghambatan pembentukan struktur Kristal ZnO. Hasil yang serupa didapatkan pada penelitian ini, ZnO terbentuk dalam fase amorf. Hal ini dapat terjadi karena beberapa kation  $\text{Zn}^{2+}$  dapat bergabung ke dalam struktur  $\text{TiO}_2$ , yang mengikuti fakta bahwa jari-jari ion  $\text{Zn}^{2+}$  (kira-kira 60 pm) dan  $\text{Ti}^{4+}$  (kira-kira 60,5 pm) adalah serupa.

Ukuran kristal rata-rata  $\text{TiO}_2$  anatase murni adalah 74 nm (Theivasanthi dan Alagar, 2013). Fotokatalis S-600 memiliki ukuran kristal sebesar 18,8 nm. Ukuran partikel fotokatalis S-600 jauh lebih kecil jika dibandingkan dengan  $\text{TiO}_2$  anatase murni. Pengecilan ukuran kristal ini menegaskan bukti adanya Zn dan Al yang masuk ke dalam struktur  $\text{TiO}_2$  anatase. Keberadaan atom Zn dan Al akan menurunkan intensitas puncak secara monoton dan meningkatkan FWHM secara simultan (Mallika dkk., 2014). Ukuran kristal fotokatalis S-600 yang paling kecil diduga mempunyai aktivitas fotokatalitik yang paling baik diantara sampel yang lain dan  $\text{TiO}_2$  anatase murni.

(a) Suhu kalsinasi  $200^\circ\text{C}$ (b) Suhu kalsinasi  $400^\circ\text{C}$ (b) Suhu kalsinasi  $600^\circ\text{C}$ 

Gambar 3. Pengaruh suhu kalsinasi pada absorbansi fotokatalis yang dihasilkan

### Karakterisasi Band Gap Fotokatalis dengan UV-Vis Diffuse Spectroscopy

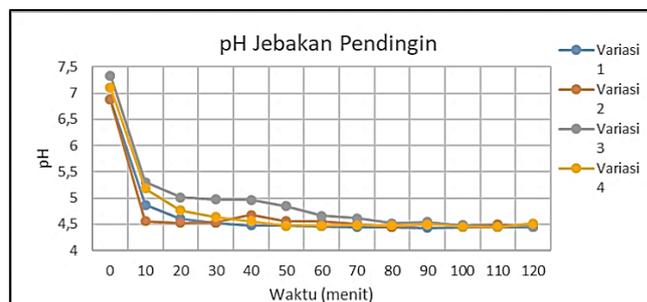
Menggunakan persamaan Kubelka-Munk, data reflektansi yang diperoleh hasil analisis UV-Vis Spektrofotometer dikonversi menjadi data absorbansi. Grafik penyerapan padatan fotokatalis pada berbagai suhu kalsinasi diperlihatkan pada Gambar 3. Berdasarkan hasil analisis yang dilakukan, bandgap fotokatalis yang dikalsinasi pada suhu 600°C sudah masuk ke dalam rentang cahaya tampak yaitu 1,6 – 3,1 eV sementara sampel fotokatalis yang lain mempunyai nilai energi sela pita di luar rentang cahaya tampak. Energi sela pita fotokatalis S-600 adalah 3,09 eV dimana lebih kecil dibandingkan dengan sela pita TiO<sub>2</sub> Anatase murni dimana memiliki band gap sekitar 3,2 eV (Wu, et al., 2015). Hal ini mengindikasikan fotokatalis S-600 membutuhkan energi cahaya yang paling rendah dibandingkan dengan sampel lainnya.

### Profil pH Larutan Hasil Fotoreduksi terhadap Waktu

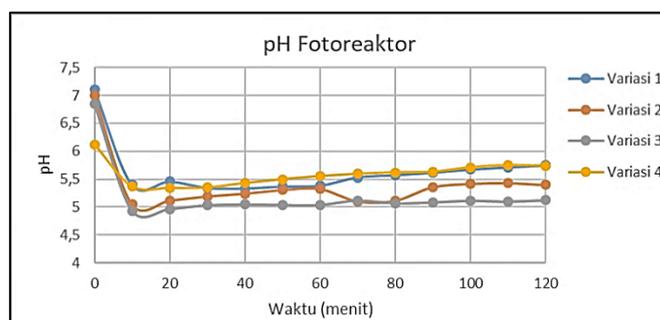
Profil pH dibuat dengan memetakan data mentah berupa pH sampel setiap 10 menit selama proses berlangsung (2 jam). Gambar 4 memperlihatkan profil pH larutan di dalam jebakan pendingin setiap sampel. Gambar 5 memperlihatkan profil pH larutan di dalam labu leher tiga (fotoreaktor) setiap sampel.

Derajat keasaman atau pH pada fotoreaktor Variasi I (air + karbon dioksida) dan IV (air + karbon dioksida + fotokatalis + melanin) memiliki kecenderungan dan nilai akhir (menit ke-120) yang sama yaitu sekitar 5,7. Pada Variasi I dan IV hanya menghasilkan asam karbonat jenuh karena nilai pH saat asam karbonat jenuh adalah sekitar 5,66. Pada Variasi IV, melanin tidak tersebar secara merata seperti antosianin. Ketika dicampurkan ke dalam larutan, melanin justru membentuk agregat, sehingga tidak mampu mengadakan kontak dengan fotokatalis secara merata. Hal ini diduga dapat menurunkan aktivitas fotokatalitik pada Variasi IV. Penurunan pH pada Variasi II (air + karbon dioksida + fotokatalis) dan III (air + karbon dioksida + fotokatalis + antosianin) lebih besar dibandingkan Variasi I dan IV. Nilai pH fotoreaktor akhir pada Variasi II berada di bawah pH saat asam karbonat jenuh yaitu 5,4 sedangkan pada Variasi III yaitu 5,1. Penurunan pH ini terjadi akibat adanya pembentukan asam lain selain asam karbonat yaitu asam format. Hal ini menjelaskan bahwa penambahan fotosensitizer antosianin dapat menghasilkan asam format lebih banyak daripada tanpa penambahan fotosensitizer

karena pH akhir pada Variasi III lebih kecil daripada pH akhir pada Variasi II.



Gambar 4. Profil pH larutan di dalam jebakan pendingin terhadap waktu



Gambar 5. Profil pH larutan di dalam labu leher tiga (fotoreaktor) terhadap waktu

Profil pH larutan di dalam jebakan pendingin setiap sampel memiliki kecenderungan yang sama. Pada jebakan pendingin, pH setiap sampel menurun sangat tajam pada 10 menit pertama kemudian cenderung konstan pada pH sekitar 4,5. Air pendingin pada jebakan pendingin sekitar 14°C. Diperkirakan bahwa pada jebakan pendingin tidak ada uap asam format hasil fotoreduksi yang terakumulasi dan hanya menghasilkan asam karbonat jenuh yang lebih banyak daripada di dalam fotoreaktor akibat kelarutan CO<sub>2</sub> yang meningkat pada temperatur rendah.

### Hasil Uji Produk Fotoreduksi

Hasil uji plat perak disajikan pada Tabel 2. Larutan pada labu leher tiga dan jebakan pendingin diambil sebanyak 100 mL lalu dipanaskan selama 10 menit dengan suhu 50 °C. Terlihat keberadaan gelembung gas yang terbentuk pada permukaan padatan perak ketika dipanaskan pada variasi II, III, dan IV, maka hasil uji kualitatif ini menunjukkan keberadaan asam format pada variasi II, III, dan IV. Analisis HPLC pada sampel hasil variasi I, II, III, dan IV tidak ditemukan adanya puncak asam format yang terbentuk. Dengan merujuk pada hasil uji kualitatif

dengan perak, hasil uji HPLC mengindikasikan bahwa konsentrasi asam format dalam larutan sangat kecil sehingga tidak terdeteksi oleh HPLC.

Tabel 2. Hasil uji plat perak

Variasi	Larutan	Sebelum pemanasan	Sesudah pemanasan
Variasi I	Larutan pada labu leher tiga	-	-
	Larutan pada Jebakan Pendingin	-	-
	Larutan pada labu leher tiga	-	+
Variasi II	Larutan pada Jebakan Pendingin	-	+
	Larutan pada labu leher tiga	-	+
	Larutan pada Jebakan Pendingin	-	+
Variasi III	Larutan pada labu leher tiga	-	+
	Larutan pada Jebakan Pendingin	-	+
	Larutan pada labu leher tiga	-	+
Variasi IV	Larutan pada labu leher tiga	-	+
	Larutan pada Jebakan Pendingin	-	+
	Larutan pada labu leher tiga	-	+
Asam Format Murni		-	+

*Keterangan:* tanda “+” menunjukkan adanya gelembung gas dan tanda “-” menunjukkan tidak adanya gelembung gas.

Energi sela pita pada fotokatalis S-600 memiliki nilai pada rentang penyerapan cahaya tampak, namun pada proses fotoreduksi CO<sub>2</sub> penelitian ini menghasilkan produk asam format yang masih sedikit. Hal ini mengindikasikan energi pada lampu iradiasi yang digunakan belum cukup untuk melangsungkan reaksi fotoreduksi, sehingga perlu diganti menggunakan lampu iradiasi yang memiliki energi lebih tinggi atau panjang gelombang yang lebih rendah.

Fotokatalis dan fotosensitizer sulit membuat kontak ketika dicampurkan ke dalam air karena fotosensitizer membentuk gumpalan tersendiri, khususnya melanin, sehingga tidak mampu tersebar secara merata pada fotokatalis. Prinsip dasar mekanisme fotosensitizer harus dipenuhi yaitu membuat kontak dengan fotokatalis dengan baik agar dapat memberikan energi cahaya yang telah diserap sehingga membantu fotokatalis dalam memenuhi kebutuhan energi sela pita. Hal ini menyebabkan proses fotoreduksi yang tidak maksimal sehingga pembentukan asam format menjadi sangat sedikit.

## KESIMPULAN

Pembuatan fotokatalis untuk proses fotoreduksi CO<sub>2</sub> menjadi asam format telah dilakukan

Berdasarkan uji X-Ray Diffraction, katalis yang dikalsinasi pada suhu 600 °C menghasilkan derajat kristalinitas tertinggi sebesar 78,2 % dan berdasarkan uji UV-Vis Spectrometer padat, katalis yang dikalsinasi pada suhu 600°C menghasilkan energi sela pita terendah yaitu sebesar 3,09 eV. Uji perak pada fotoreaktor dan jebakan pendingin mengindikasikan terbentuknya asam format, baik ada atau tidak adanya bantuan fotosensitizer. Berdasarkan profil pH, fotosensitizer antosianin mampu meningkatkan keasaman lebih tinggi dibandingkan melanin, sementara melanin diduga membentuk agregat pada larutan sehingga tidak dapat tersebar secara merata pada fotokatalis. Hal ini dapat menyebabkan penurunan aktivitas fotokatalitik. Berdasarkan hasil analisis HPLC tidak ditemukan puncak asam format pada semua variasi, diduga karena konsentrasi asam format yang terbentuk sangat sedikit.

## UCAPAN TERIMAKASIH

Ucapan terima kasih diberikan kepada BDPD Kelapa Sawit atas dana yang dihibahkan untuk penelitian ini. Ucapan terima kasih juga disampaikan pada Dr. Natalita Maulani Nursam dari Pusat Penelitian Elektronika dan Telekomunikasi LIPI atas bantuannya dalam menganalisis fotokatalis.

## DAFTAR PUSTAKA

- Katsue, S., Tadimitsu, K., Jun, K., Takashi, S., Kozo, T., 1973. Acidic Properties of Binary Metal Oxides, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 46(10), 2985-2988.
- Linsebigler, A. L., Lu, G., and Yates, J. T., 1995. Photocatalysis on TiO<sub>2</sub> Surfaces : Principles, Mechanisms, and Selected Results, *Chem. Rev.*, 95, 735-758.
- Lotus, A. F., Feaver, R. K., Britton, L. A., Bender, E. T., Perhay, D. A., Stojilovic, N., and Chase, G. G., 2010. Characterization of TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Composite Fibers Formed By Electrospinning a sol-gel and Polymer Mixture, *Materials Sci. and Engin. B*, 167, 55-59.
- Mallika, A. N., Ramachandra Reddy, A., Sowri Babu, K., and Reddy, K. V., 2014. Synthesis and Optical Characterization of Aluminium Doped ZnO Nanoparticles, *Ceramics Inter.*, 40, 12171-12177.
- Stefanska, K., Kubiaka, A., Piasecki, A., Goscianska, J., Nowaczyk, G., and Jurga, S., 2018. TiO<sub>2</sub>-ZnO Binary Oxide Systems: Comprehensive Characterizaion and Tests of Photocatalytic Activity, *Materials (Basel)*, 11(5), 841.

- Theivasanthi, T., and Alagar, M., 2013. Titanium Dioxide (TiO<sub>2</sub>) Nanoparticles- XRD Analyses - An Insight, *Chemical Phy.*, 1-10.
- Williams, P. A., Ireland, C. P., King, P. J., Chater, P. A., Boldrin, P., Palgrave, R. G., and Rosseinsky, M. J., 2012. Atomic Layer Deposition of Anatase TiO<sub>2</sub> Coating on Silica Particles: Growth, Characterization and Evaluation As Photocatalysts for Methyl Orange Degradation and Hydrogen Production, *J. Mater. Chem.*, 22, 20203–20209.
- Wu, H., Yang, Y., Suo, H., Qing, M., Yan, L., Wu, B., and Li, Y., 2015. Effects of ZrO<sub>2</sub> promoter on physic-chemical properties and activity of Co/TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> Fischer– Tropsch catalysts, *J. Mol. Cat. A : Chemical*, 108-119.
- Zhang, J., Zhou, P., Liu, J., and Yu, J., 2014. New Understanding of The Difference of Photocatalytic Activity Among Anatase, Rutile, and Brookite TiO<sub>2</sub>, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 16, 20382-20386.
- Sun, Y., Li, Y., Bo-feng, C., and Li, Q., 2020. Comparing The Explicit and Implicit Attitudes of Energy Stakeholders and The Public Towards Carbon Capture And Storage, *J. Cleaner Prod.*, 254, 120051.
- Withey, P., Johnston, C., and Guo, J., 2019. Quantifying The Global Warming Potential Of Carbon Dioxide Emissions From Bioenergy With Carbon Capture And Storage, *Renew. Sustain. Energy Rev.*, 115, November 2019, 109408.
- Kim, M., Kim, K., Tae-hyun, K., and Kim, J., 2019. Economic and environmental benefit analysis of a renewable energy supply system integrated with carbon capture and utilization framework, *Chem. Engineering Res.* 147, 200-213.
- Bandjar, A., Sutapa, I W, Rosmawaty, and Mahulau, N., 2014. The Utilitasion of Beef Tallow Into Biodiesel With Heterogenous Catalyst, *Indo. J. Chem. Res.*, 2(1), 166-170.
- Rachim, G. St., Raya, I., dan Zakir., M., 2017. Modifikasi Katalis CaO Untuk Produksi Biodiesel Dari Minyak Bekas, *Indo. J. Chem. Res.*, 5(1) 47-52.
- Tahya, K., Tahya, J.C., dan Kainama, H., 2019. Transesterifikasi Minyak Ikan Perak (Mene maculata) Dengan Katalis CaO Dari Cangkang Telur Ayam, *Indo. J. Chem. Res.*, 7(1), 69-79.