

# **Modifikasi Nanokomposit $TiO_2$ - $ZrO_2$ sebagai Fotokatalis dalam Degradasi Limbah Cair Zat Warna**

**Richie Marcelino, Sri Wahyuni, Sri Kadarwati**

Program Studi Kimia, FMIPA, Universitas Negeri Semarang

mrrichie03@gmail.com

DOI: <https://doi.org/10.15294/ka.v5i1.601>

P-ISSN 2961-7448

## **ABSTRAK**

Material fotokatalisis banyak menarik perhatian karena kemampuannya dalam mendegradasi zat warna berbahaya dalam limbah cair menjadi bahan yang lebih aman. Fotokatalisis adalah proses redoks yang terjadi akibat aktivitas radikal bebas  $\cdot OH$  dan  $\cdot O_2^-$  yang terbentuk setelah fotokatalis menyerap cahaya yang sesuai. Salah satu fotokatalis yang sering digunakan, adalah  $TiO_2$  yang memiliki aktivitas fotokatalitik cukup baik namun kinerjanya masih perlu ditingkatkan. Salah satu upaya meningkatkan kinerja  $TiO_2$  adalah dengan menggabungkan oksida  $ZrO_2$  sebagai *dopant* untuk menghambat laju rekombinasi. Kajian terhadap sejumlah literatur menyatakan bahwa aktivitas fotokatalitik  $TiO_2$ - $ZrO_2$  masih dapat ditingkatkan efisiensinya melalui peningkatan sensitivitas fotokatalis yang dapat dilakukan dengan berbagai cara. Dari beberapa cara untuk meningkatkan efisiensi  $TiO_2$ - $ZrO_2$ , ada dua yang akan dibahas, yaitu penggunaan templat dalam sintesis dan penggabungan dengan *Metal Organic Frameworks* (MOFs). Penggunaan templat polimer dalam sintesis  $TiO_2$ - $ZrO_2$  dapat meningkatkan aktivitas fotokatalitik karena didapatkan luas permukaan spesifik yang besar, porositas tinggi dan fitur

optoelektronik yang baik. Sedangkan pada penggabungan dengan MOFs, aktivitas fotokatalitik akan meningkat karena laju rekombinasi dihambat melalui pembentukan *heterojunction* antara fotokatalis dan MOFs.

**Kata kunci:** fotokatalisis, degradasi, limbah cair, zat warna

## PENDAHULUAN

Pada saat ini, industri di seluruh dunia sangat berkembang untuk memenuhi kebutuhan manusia. Selain memenuhi berbagai kebutuhan manusia, aktivitas industri ternyata menimbulkan masalah yaitu adanya limbah yang harus ditangani dengan benar sebelum dibuang begitu saja ke dalam lingkungan. Salah satu industri yang berkontribusi besar dalam berbagai permasalahan limbah adalah industri tekstil yang menghasilkan limbah cair organik zat warna (Cesa *et al.*, 2017). Pembuatan zat warna oleh industri tekstil di dunia telah mendekati  $7 \times 10^5$  ton zat warna per tahun (Pearce *et al.*, 2003; Chequer *et al.*, 2013; Hassaan *et al.*, 2017). Limbah cair organik dari industri tekstil merupakan limbah yang paling sulit diolah karena stabilitasnya yang tinggi. Pelepasan limbah zat warna organik yang sulit terdegradasi ke dalam air sangat berbahaya terhadap ekosistem dalam air karena bersifat karsinogenik dan mutagenesis (Ben *et al.*, 2012).

Selama ini, telah banyak hal yang dilakukan untuk mengatasi permasalahan limbah zat warna organik, mulai dari penggunaan adsorben, penghancuran termal, dan biodegradasi. Namun, metode-metode tersebut memiliki kekurangan karena hanya mentransfer polutan dari satu fase ke fase lainnya pada adsorpsi, kebutuhan energi yang besar pada penghancuran termal, dan memerlukan perlakuan jangka panjang pada biodegradasi (Kambur *et al.*, 2012).

Fotokatalisis dapat menjadi salah satu solusi yang efektif dalam mendegradasi limbah organik dalam air dengan mengoksidasi limbah tersebut sehingga terurai menjadi karbon dioksida dan air (Ren *et al.*, 2021; Pirzada *et al.*, 2015).

Fotokatalis merupakan suatu material yang struktur elektroniknya memiliki celah energi yang sesuai dengan cahaya dengan panjang gelombang tertentu. Jika fotokatalis menyerap cahaya/foton dengan energi yang sesuai akan menghasilkan elektron dan *hole* yang selanjutnya bereaksi dengan H<sub>2</sub>O dan O<sub>2</sub> membentuk radikal •OH dan •O<sub>2</sub><sup>-</sup>. Radikal yang terbentuk akan berperan sebagai oksidator dan reduktor dalam proses degradasi zat warna organik menjadi zat yang lebih sederhana (Herrmann, 2010).

Nanomaterial telah banyak digunakan dalam proses fotokatalisis dan berkembang pesat dari tahun 1997 hingga sekarang (Jiang *et al.*, 2018). Beberapa faktor yang membuat aktivitas fotokatalisis pada nanomaterial menjadi lebih baik dikaitkan dengan luas permukaan, ukuran partikel, celah pita, dan tidak menghasilkan produk sampingan (Khan *et al.*, 2019; Yaqoob *et al.*, 2020). Nanomaterial yang telah banyak dikembangkan dalam proses fotokatalisis diantaranya adalah TiO<sub>2</sub>, ZnO, CdS, dan sebagainya, yang merupakan suatu semikonduktor.

Dalam beberapa tahun terakhir, penelitian yang melibatkan semikonduktor oksida dan sulfida sebagai fotokatalis telah banyak dikaji. Hal ini disebabkan oleh karakteristik semikonduktor tersebut, seperti celah pita E<sub>g</sub> yang lebar, biaya terjangkau, tidak beracun dan fotostabilitas yang baik dalam jangka waktu yang lama. Diantara berbagai jenis fotokatalis, TiO<sub>2</sub> merupakan semikonduktor yang paling sering dipelajari karena memiliki kemampuan mendegradasi polutan yang kuat (Fujishima dan Honda, 2007).

TiO<sub>2</sub> adalah semikonduktor yang memiliki beberapa fase yaitu *rutile*, *anatase* dan *brookite*. Fotokatalis TiO<sub>2</sub> biasanya tersusun atas campuran antara fase *rutile* dan *anatase*. Keberadaan fase *rutile* yang cukup banyak dalam TiO<sub>2</sub> dapat menurunkan aktivitas fotokatalitiknya (Liu *et al.*, 2009). Oleh karena itu, salah satu upaya yang dapat dilakukan untuk menstabilkan fase *anatase* dalam TiO<sub>2</sub> adalah melalui pembentukan komposit TiO<sub>2</sub>. Banyak penelitian telah melaporkan bahwa aktivitas fotokatalitik komposit TiO<sub>2</sub> lebih tinggi dibandingkan dengan TiO<sub>2</sub> murni.

TiO<sub>2</sub> yang merupakan semikonduktor dapat berkomposisi dengan semikonduktor lain seperti Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, dan ZrO<sub>2</sub> (Gun'ko *et al.*, 2009; Maity *et al.*, 2001). Pembentukan komposit TiO<sub>2</sub> dapat mempertahankan fase *anatase* serta memiliki ukuran pori dan luas permukaan spesifik yang lebih baik (Zhao *et al.*, 2005). *Mini review* ini secara khusus akan mengulas fotokatalis dari nanokomposit TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> serta modifikasinya dalam mendegradasi limbah cair zat warna.

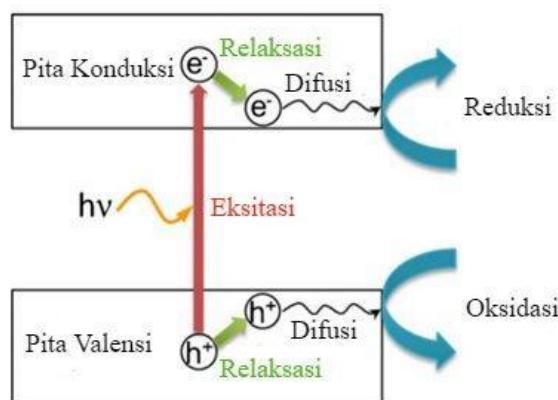
## PEMBAHASAN

### TiO<sub>2</sub> SEBAGAI FOTOKATALIS

TiO<sub>2</sub> telah banyak diaplikasikan dalam fotokatalisis karena memiliki banyak keunggulan seperti stabilitas fisik dan kimia yang baik, biaya murah dan mudah untuk disiapkan, tidak beracun, serta memiliki fitur optoelektronik yang baik. Produksi dan penggunaannya diperkirakan akan meningkat sekitar 500% pada tahun 2025 sehingga sangat menarik untuk dikaji (Weir *et al.*, 2012).

Fotokatalis TiO<sub>2</sub> bekerja dengan menyerap cahaya dengan energi yang sesuai agar dapat memindahkan elektron dari pita valensi ke konduksi, sedangkan kekosongan yang terjadi pada pita valensi akan membentuk *hole*. *Hole* yang

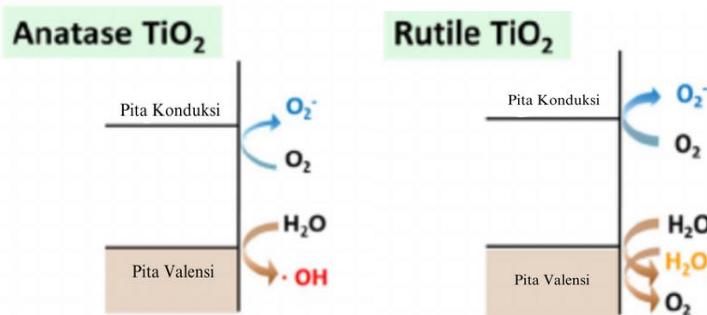
terbentuk pada pita valensi berdifusi ke permukaan TiO<sub>2</sub> dan menyerap molekul air membentuk radikal hidroksil ( $\bullet\text{OH}$ ) sehingga dapat mengoksidasi molekul organik terdekat pada permukaan TiO<sub>2</sub>. Sementara itu, elektron pada pita konduksi akan bereaksi dengan molekul oksigen di udara menghasilkan radikal anion superoksida ( $\text{O}_2\bullet^-$ ) yang dapat mereduksi molekul organik secara langsung. Molekul organik akan termineralisasi menjadi karbondioksida oleh kedua radikal yang terbentuk melalui reaksi redoks. Mekanisme pembentukan pembawa muatan fotogenerasi diilustrasikan dalam Gambar 1 (Nakata & Fujishima, 2012; Swetha *et al.*, 2011; Mir *et al.*, 2012; Herrmann, 2010; Nosaka *et al.*, 2012).



Gambar 1. Ilustrasi skematik pembentukan pembawa muatan fotogenerasi (*hole* dan elektron) pada penyerapan sinar ultraviolet (UV) (Nakata & Fujishima, 2012)

TiO<sub>2</sub> adalah semikonduktor kristalin yang memiliki beberapa fase diantaranya *rutile* yang stabil secara termodinamika, *anatase* yang bersifat metastabil, dan *brookite* yang hanya dapat terbentuk dalam kondisi hidrotermal. Ketika TiO<sub>2</sub> dikalsinasi pada suhu 500 °C, TiO<sub>2</sub> dapat mengalami transformasi fase dari *anatase* menjadi *rutile*.

$\text{TiO}_2$  fase *anatase* dan *rutile*, akan menghasilkan radikal bebas dominan yang berbeda setelah terbentuknya hole pada pita valensi. Proses fotokatalitik yang terjadi pada  $\text{TiO}_2$  fase *rutile*,  $\bullet\text{OH}$  yang merupakan oksidator kuat, tidak dihasilkan seperti halnya jika menggunakan  $\text{TiO}_2$  *anatase*. Hal ini berarti  $\text{TiO}_2$  fase *anatase* memiliki pusat oksidator yang lebih kuat dibandingkan *rutile* dalam proses degradasi molekul organik (Liu *et al.*, 2009; Zhang *et al.*, 2014). Proses fotokatalitik pada  $\text{TiO}_2$  fase *anatase* dan *rutile* ditunjukkan pada Gambar 2.



Gambar 2. Mekanisme fotokatalitik pada pita konduksi dan pita valensi  $\text{TiO}_2$  dengan tipe kristal *anatase* dan *rutile* (Zhang *et al.*, 2014)

Menurut Liu *et al.* (2009), keberadaan fase *rutile* dalam  $\text{TiO}_2$  dapat menurunkan aktivitas fotokatalitiknya. Hal ini terjadi karena *rutile* memiliki energi celah pita yang lebih kecil ( $\sim 3,0$  eV) dibandingkan dengan fase *anatase* ( $\sim 3,2$  eV), sehingga rekombinasi pasangan  $e^+/\text{h}^-$  lebih cepat terjadi pada *rutile* yang dapat menurunkan aktivitas fotokatalitiknya.

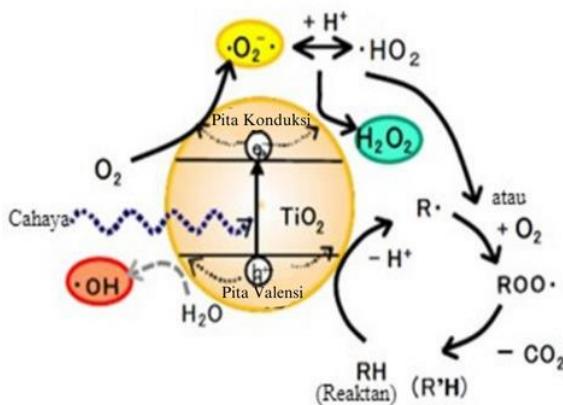
Walaupun  $\text{TiO}_2$  telah banyak diaplikasikan dan efektif sebagai fotokatalis, aktivitas fotokatalitik  $\text{TiO}_2$  masih belum memuaskan karena tingginya laju rekombinasi pasangan  $e^-/\text{h}^+$ , dapat menurunkan efisiensi kuantum, serta dapat memungkinkan terjadinya interaksi antara permukaan aktif

(Kambur *et al.*, 2017; Hisatomi *et al.*, 2014). Berbagai riset telah dilakukan untuk memaksimalkan aktivitas fotokatalitik TiO<sub>2</sub>, mulai dari modifikasi celah pita dan/atau meningkatkan panjang gelombang eksitasi, mengurangi laju rekombinasi pembawa muatan, meningkatkan stabilitas fase kristal fotoaktif, hingga meningkatkan kualitas dan kuantitas situs aktif permukaan (Pelaez *et al.*, 2012).

## MEKANISME DEGRADASI ZAT WARNA OLEH FOTOKATALIS

Degradasi zat warna oleh fotokatalis dapat terjadi saat molekul pewarna menempel pada permukaan fotokatalis. Zat warna tersebut dapat didegradasi oleh fotokatalis melalui bantuan sinar matahari, sehingga elektron pada zat warna akan tereksitasi dari *Highest Occupied Molecular Orbital* (HOMO) menuju orbital *Lowest Unoccupied Molecular Orbital* (LUMO). Pewarna kemudian menjadi radikal kationik karena -COO<sup>-</sup> teradsorpsi pada permukaan luar katalis (Chen *et al.*, 2015). Melalui bantuan cahaya, elektron yang tereksitasi ke orbital LUMO akan ditransfer ke pita konduksi TiO<sub>2</sub> melalui efek penerowongan kuantum (Li *et al.*, 2011) dan akan ditangkap oleh O<sub>2</sub> dalam pita konduksi fotokatalis untuk menghasilkan O<sub>2</sub>•-. Selanjutnya, radikal kationik tersebut dapat didegradasi menjadi karbondioksida dan air (Yaacob *et al.*, 2019).

Zat warna organik akan termineralisasi menjadi karbondioksida melalui pelepasan karbon pada gugus aldehida atau karboksilat. Mekanisme pada fotokatalis, radikal •OH terbentuk akibat interaksi antara hole pada pita valensi dengan molekul air yang terperangkap di permukaan. Radikal •OH ini yang akan mengoksidasi polutan organik menjadi spesies yang lebih sederhana seperti yang ditunjukkan pada Gambar 3 (Nosaka *et al.*, 2012).



Gambar 3. Gambaran umum proses oksidasi fotokatalitik molekul organik (Nosaka *et al.*, 2012)

### POTENSI NANOKOMPOSIT $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$ SEBAGAI FOTOKATALIS DALAM DEGRADASI ZAT WARNA

Saat ini, telah banyak inovasi yang dilakukan untuk meningkatkan aktivitas fotokatalitik  $\text{TiO}_2$  dengan mengontrol transfer muatan antarmuka secara efektif, yaitu dengan menjebak elektron di pita konduksi atau *hole* di pita valensi sehingga dapat menghambat laju rekombinasi. Upaya tersebut dilakukan diantaranya dengan enkapsulasi akseptor elektron pada semikonduktor, mengimobilisasi fotokatalis semikonduktor dalam polimer, serta memasukkan logam sebagai *dopant* (Zhang & Zeng, 2010).

Lin *et al.* (1999) melaporkan bahwa substitusi Sn untuk Ti dalam *rutile* menyebabkan peningkatan aktivitas fotokatalitiknya hingga 15 kali untuk oksidasi aseton. Logam-logam yang biasa ditambahkan dalam  $\text{TiO}_2$  adalah W, V, Ce, Zr, Fe, dan Cu yang menunjukkan aktivitas fotokatalitik yang lebih tinggi daripada  $\text{TiO}_2$  murni (Lin *et al.*, 1999; Sun *et al.*, 2011).

Dalam rangka menghasilkan aktivitas fotokatalitik yang lebih baik,  $\text{TiO}_2$  dapat dikombinasikan dengan  $\text{ZrO}_2$  sebagai *dopant*.  $\text{ZrO}_2$  merupakan semikonduktor yang dapat digunakan sebagai fotokatalis karena stabilitas termal, luas permukaan, porositas, dan stabilitas mekanis yang baik, tidak beracun, tidak korosif, dapat digunakan kembali, serta biaya yang murah (Tian *et al.*, 2019). Tetapi  $\text{ZrO}_2$  murni memiliki kelemahan yaitu hanya menyerap 4% cahaya matahari karena luas permukaan spesifik yang buruk dan celah pita yang terlalu lebar ( $\sim 5$  eV) sehingga aplikasinya sebagai fotokatalis cukup terbatas (Tsuji *et al.*, 2004). Meskipun  $\text{ZrO}_2$  dianggap sebagai fotokatalis yang kurang efisien, aktivitas fotokatalitiknya akan mengalami peningkatan ketika digabungkan dengan  $\text{TiO}_2$  (Zhang *et al.*, 2010).

Melalui kopling dua semikonduktor tersebut,  $\text{TiO}_2$  akan lebih stabil dalam fase *anatase* karena kesamaan struktur kristal  $\text{TiO}_2$  dan  $\text{ZrO}_2$  (Jiang *et al.*, 2009; Zheng *et al.*, 2009). Selain itu, didapatkan luas permukaan yang lebih terstabilkan, ukuran partikel kecil dan stabilitas termal yang baik, sehingga dapat meningkatkan aktivitas fotokatalitik. Komposit  $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$  juga memiliki tingkat reduksi reaktivitas permukaan dan kestabilan termal yang lebih baik, sehingga dapat digunakan dalam jangka waktu yang lebih lama (Navio *et al.*, 2001; Pirzada *et al.*, 2015; Zhao *et al.*, 2005; Yaacob *et al.*, 2019; Kambur *et al.*, 2012).

Peningkatan aktivitas fotokatalitik komposit  $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$  umumnya dikaitkan dengan perubahan tekstur dan strukturalnya. Perubahan yang diinginkan meliputi luas permukaan yang tinggi, ukuran partikel relatif kecil, persentase fase *anatase* yang lebih tinggi, dan variasi celah pita energi. Selain itu, penggabungan  $\text{ZrO}_2$  dalam jaringan  $\text{TiO}_2$  dapat meningkatkan stabilitas fase, menstabilkan luas permukaan, memperpanjang durasi pemisahan pasangan  $e^-$

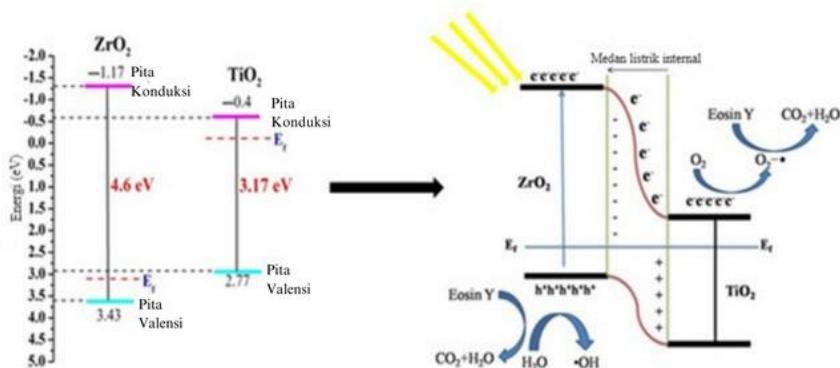
/h<sup>+</sup>. ZrO<sub>2</sub> diduga juga mampu memodifikasi keasaman permukaan melalui gugus OH, mengurangi konstanta dielektrik dan ukuran kristal TiO<sub>2</sub>, meningkatkan stabilitas termal dan luas permukaan, yang pada gilirannya akan meningkatkan aktivitas fotokatalitik. Komposit TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> juga memiliki tingkat reduksi reaktivitas permukaan dan kestabilan termal yang lebih baik, sehingga dapat digunakan dalam jangka waktu yang lebih lama (Yaacob *et al.*, 2019; Pirzada *et al.*, 2015; Kambur *et al.*, 2012).

Sampai saat ini, mekanisme yang diperkirakan terjadi pada komposit ini adalah melalui *doping*. Pada mekanisme *doping* ZrO<sub>2</sub> ke dalam TiO<sub>2</sub> terdapat hal yang masih sulit dijelaskan yaitu konsentrasi *dopant*, konfigurasi elektron, dan distribusi *dopant*, dll. (Asiltürk *et al.*, 2009; Gomathi Devi *et al.*, 2009). Neppolian *et al.* (2007) telah menegaskan bahwa ZrO<sub>2</sub> bukan berperan sebagai material pendukung, tetapi juga sebagai fotokatalis dalam komposit dengan TiO<sub>2</sub>. Hal ini disebabkan oleh interaksi sinergis antara TiO<sub>2</sub> dan ZrO<sub>2</sub>, yang meningkatkan efisiensi pemindahan muatan dan mempercepat reaksi fotokatalitik.

Penambahan sejumlah kecil ZrO<sub>2</sub> ke dalam struktur TiO<sub>2</sub> juga dapat memberikan pengaruh pada ukuran partikel TiO<sub>2</sub> yang menjadi lebih kecil karena perbedaan inti, geometri koordinasi, dan peningkatan luas permukaan (Fu *et al.*, 1996). Selain ukuran partikel, keasaman permukaan dalam bentuk gugus OH juga tinggi pada katalis oksida biner ZrO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> (Kambur *et al.*, 2012).

Pada struktur oksida gabungan TiO<sub>2</sub> - ZrO<sub>2</sub> terjadi mekanisme pemisahan e<sup>-</sup>/h<sup>+</sup> antara TiO<sub>2</sub> dan ZrO<sub>2</sub> sedemikian rupa karena tingkat energi pita valensi dan pita konduksi pada TiO<sub>2</sub> berada di dalam celah pita ZrO<sub>2</sub>. Saat elektron tereksitasi dari pita valensi ke pita konduksi pada kedua fotokatalis, maka akan terbentuk tingkat energi baru

sehingga foton dengan energi yang digunakan akan lebih besar dari celah pita  $\text{TiO}_2$  (Wang *et al.*, 2021). Kemudian, sebagian elektron pada pita konduksi  $\text{ZrO}_2$  ditangkap oleh pita konduksi  $\text{TiO}_2$ , sementara  $\text{h}^+$  dari  $\text{TiO}_2$  ditangkap oleh pita valensi  $\text{ZrO}_2$ . Hal ini membantu peningkatan pemisahan muatan dan mengurangi proses rekombinasi (Lee *et al.*, 2016). Akibatnya, oksigen dapat bereaksi dengan  $\text{e}^-$  yang terkumpul di pita konduksi  $\text{TiO}_2$  dan menghasilkan radikal  $\text{O}_2\cdot^-$  karena sifat akseptor elektronnya yang tinggi. Di sisi lain,  $\text{h}^+$  yang terkumpul pada pita valensi  $\text{ZrO}_2$  akan menangkap  $\text{H}_2\text{O}$  untuk membentuk  $\text{OH}\cdot$ . Akhirnya, molekul organik dipecah menjadi senyawa  $\text{CO}_2$  dan  $\text{H}_2\text{O}$  (Anwar *et al.*, 2019; Rajagopalan, 2016). Mekanisme yang diusulkan terlihat pada Gambar 4, dimana proses migrasi dan penangkapan muatan akibat adanya foton juga disebabkan oleh adanya pengotor yang terdistribusi meningkatkan pemisahan pasangan  $\text{e}^-/\text{h}^+$  dan menurunkan laju rekombinasi.



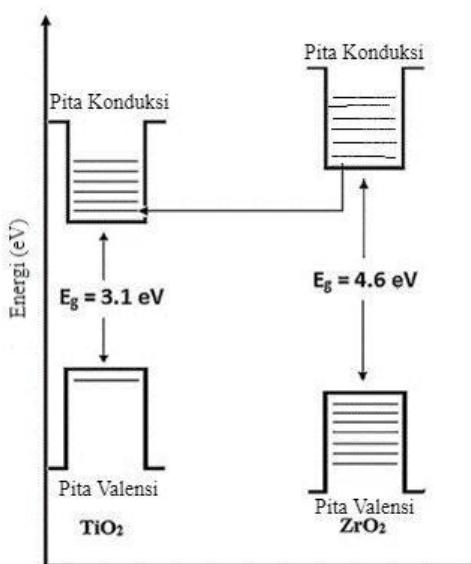
Gambar 4. Mekanisme degradasi fotokatalitik Eosin Y terhadap  $\text{TiO}_2$  dan  $\text{ZrO}_2$ , serta nanokomposit fase campuran  $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$  yang dipaparkan cahaya tampak (Kumari *et al.*, 2023)

Namun demikian, jumlah  $\text{ZrO}_2$  yang di-*doping* kedalam  $\text{TiO}_2$  tidak boleh berlebihan. Kecacatan berlebihan pada konsentrasi *dopant*  $\text{ZrO}_2$  yang terlalu besar akan

mempengaruhi tingkat rekombinasi muatan. Seperti yang dilaporkan sebelumnya, pemisahan elektron dan *hole* dapat terjadi antara  $\text{TiO}_2$  dan  $\text{ZrO}_2$  dalam oksida biner, karena tingkat energi  $\text{TiO}_2$ , baik untuk pita valensi maupun pita konduksi berkorespondensi dengan baik di dalam celah pita  $\text{ZrO}_2$ . Ketika elektron tereksitasi dari kedua katalis, sebagian besar elektron dari pita konduksi  $\text{ZrO}_2$  secara termodinamika otomatis berpindah ke pita konduksi  $\text{TiO}_2$ , dan dengan demikian rekombinasi pasangan elektron-*hole* dapat dihambat. Dengan demikian, terjadi penurunan laju rekombinasi (Ramakhrisna *et al.*, 2004). Penurunan laju rekombinasi telah dilaporkan oleh Neppolian *et al.* (2007) pada *dopant*  $\text{ZrO}_2$  dengan konsentrasi kecil.

Kontak antar muka memungkinkan terjadinya ikatan Zr-O-Ti dengan orientasi yang disukai dan substitusi parsial  $\text{Zr}^{4+}$  dalam kisi  $\text{TiO}_2$  meningkatkan keasaman  $\text{TiO}_2$ . Peningkatan luas permukaan, ukuran pori, dan volume pori dalam nanokomposit akan berkontribusi pada adsorpsi yang lebih baik pada zat warna. Keasaman yang lebih tinggi diharapkan dapat menjebak *hole* dengan lebih efisien sehingga meningkatkan pemisahan muatan dalam struktur hetero (Ramamoorthy *et al.*, 2021).

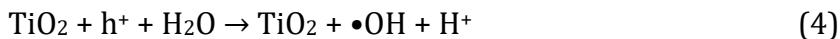
Telah dinyatakan kopling  $\text{TiO}_2$  dengan  $\text{ZrO}_2$  kemungkinan menyebabkan pembentukan fase baru yang terdispersi ke dalam  $\text{TiO}_2$ , menjebak pembawa muatan yang terfotogenerasi untuk sementara, dan menghambat rekombinasi pasangan  $e^+/h^+$  (Xu *et al.*, 2000). Seperti yang dilaporkan oleh Fu *et al.* (1996), pemisahan elektron dan *hole* dapat terjadi antara  $\text{ZrO}_2$  dan  $\text{TiO}_2$  dalam oksida biner karena tingkat energi  $\text{TiO}_2$ , baik pita valensi maupun pita konduksi berkorespondensi dengan baik dalam celah pita  $\text{ZrO}_2$ , seperti ditunjukkan pada Gambar 5.

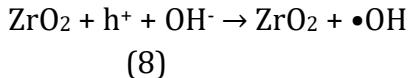
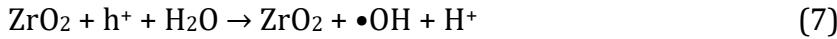
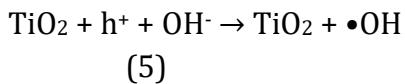


Gambar 5. Skema diagram tingkat energi proses transfer elektron antara  $\text{ZrO}_2$  dan  $\text{TiO}_2$  dalam katalis oksida biner  $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$  (Fu *et al.*, 1996)

Pada mekanisme  $\text{TiO}_2$  yang di-*doping* oleh  $\text{ZrO}_2$ , sebagian besar elektron dari pita konduksi  $\text{ZrO}_2$  dapat dengan mudah berpindah ke pita konduksi  $\text{TiO}_2$  sehingga rekombinasi *hole*-elektron pada  $\text{ZrO}_2$  (10 - 50% b/b) dapat dicegah. Pada campuran yang berbeda yaitu  $\text{ZrO}_2$  (20 - 50% b/b) terjadi mekanisme yang berbeda, yaitu tidak terjadi transfer elektron dari pita konduksi  $\text{ZrO}_2$  ke  $\text{TiO}_2$  sehingga laju rekombinasi tidak berkurang (Neppolian *et al.*, 2007).

Mekanisme reaksi yang terjadi pada komposit  $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$  dituliskan sebagai berikut.





Ruiz-Santoyo *et al.* (2021) menyatakan dalam penelitiannya bahwa aktivitas fotokatalitik pada nanokomposit  $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$  lebih tinggi dibandingkan  $\text{TiO}_2$  murni dan P25 komersial. Nanokomposit  $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$  (1% b/b) yang telah disintesis dapat mendegradasi *Rhodamine B* (RhB) sebesar 78,1% dan *Methylene Orange* (MO) sebesar 75,5%. Hasil degradasi yang berbeda terjadi karena perbedaan dalam sifat tekstur dan penyerapan optik yang berbeda dari sampel karena cacat struktural yang diciptakan oleh *doping* ion  $\text{Zr}^{4+}$  ke dalam kisi  $\text{TiO}_2$ .

Ramamoorthy et al. (2021) telah berhasil mensintesis  $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ . Pada penelitian ini, nilai luas permukaan spesifik dihitung menggunakan persamaan BET (Brunauer, Emmett and Teller) dengan hasil  $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$  yang lebih besar 3,4 kali dibandingkan  $\text{TiO}_2$ , yaitu sebesar  $37,7 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  pada  $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$  dan  $11,1 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  pada  $\text{TiO}_2$  murni. Selain itu, didapatkan ukuran pori serta volume pori yang lebih besar 4,8 kali pada  $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$  dibandingkan  $\text{TiO}_2$ , yaitu masing-masing sebesar 27 nm dan  $0,075 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$  pada  $\text{TiO}_2$  dan 38,6 nm dan  $0,362 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$  pada  $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ .  $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$  digunakan untuk mendegradasi pewarna azo Alizarin Yellow GG (AYGG) sebanyak 3 siklus dengan hasil sebesar 68%. Spektra EIS  $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$  menunjukkan impedansi yang lebih rendah daripada titania yang mendukung aktivitas fotokatalis nanokomposit. Reaksi fotodegradasi mengikuti kinetika pseudo orde pertama.

Pirzada *et al.* (2015) dalam penelitiannya juga telah berhasil mensintesis nanokomposit TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>. Hasil analisis dengan *X-Ray Diffraction* (XRD) menunjukkan bahwa fase *anatase* stabil pada penggabungan Zr ke dalam kisi TiO<sub>2</sub>. Nanokomposit TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> yang disintesis menunjukkan sifat optik yang unik karena celah pita meningkat pada penambahan Zr, tetapi penggabungan tersebut meningkatkan sensitivitas fotokatalis menuju ke wilayah cahaya tampak. Hasil penelitian menunjukkan peningkatan celah pita yang cukup besar, penurunan laju rekombinasi dan penurunan karakteristik dielektrik yang signifikan pada penambahan ZrO<sub>2</sub>. Fotokatalis TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> digunakan dalam degradasi zat warna azo *Ponceau BS* (PBS) menggunakan sumber cahaya *ultraviolet*. Degradasi PBS yang hampir sempurna dicapai dalam waktu singkat, yaitu 27 menit. Penyebab utama aktivitas yang lebih tinggi pada *doping* ZrO<sub>2</sub> adalah TiO<sub>2</sub> lebih stabil dalam fase *anatase* dan pembuatan pusat perangkap yang tepat sehingga dapat menghambat rekombinasi. Selain itu, karena celah pita yang besar, terjadi peningkatan kemampuan redoks dan aktivitas fotokatalitik.

Kumari *et al.* (2023) juga telah mensintesis nanokomposit TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>. Studi *Transmission Electron Microscopy* (TEM) mengidentifikasi bahwa nanopartikel TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> memiliki kesamaan struktur tetragonal dengan TiO<sub>2</sub> murni. TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> yang telah disintesis digunakan untuk mendegradasi *Eosin Yellow* (EY) menggunakan TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> di bawah cahaya tampak dan menunjukkan tingkat aktivitas fotokatalitik serta tingkat degradasi yang tinggi dalam waktu yang lebih singkat dan pada intensitas daya yang lebih rendah. Persentase degradasi relatif masing-masing adalah 64,74% untuk TiO<sub>2</sub>, 86,14% untuk ZrO<sub>2</sub>, dan 87,87% untuk fase TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>.

Seluruh hasil penelitian yang telah dilakukan telah menunjukkan bahwa fotokatalis  $TiO_2-ZrO_2$  memiliki aktivitas fotokatalitik yang lebih baik bila dibandingkan dengan fotokatalis  $TiO_2$  murni. Namun, aktivitas fotokatalitik  $TiO_2-ZrO_2$  masih dapat ditingkatkan lagi melalui peningkatan sensitivitas fotokatalis. Banyak inovasi yang telah dilakukan untuk meningkatkan sensitivitas fotokatalis  $TiO_2-ZrO_2$  seperti sintesis menggunakan templat serta penggabungan dengan *Metal Organic framework* (MOF).

### **PENINGKATAN SENSITIVITAS FOTOKATALIS $TiO_2-ZrO_2$ MELALUI PENGGUNAAN TEMPLAT PADA METODE SINTESIS**

Nanokomposit  $TiO_2-ZrO_2$  dapat disiapkan dengan berbagai metode seperti: sol-gel, *polymer gel templating*, presipitasi homogen, *evaporation-induced self-assembly*, hidrotermal dan *microwave-assisted solution combustion*. Namun, metode sol-gel paling banyak digunakan karena memiliki banyak keunggulan seperti homogenitas yang baik dalam ukuran dan bentuk partikel, kontrol komposisi yang mudah, reproduktivitas, suhu reaksi yang rendah, biaya peralatan yang murah dan fitur listrik dan optik yang baik untuk persiapan nanomaterial dalam bentuk oksida campurannya (Mohammadi & Fray, 2011).

Pada saat ini, sintesis nanokomposit oksida logam dengan templat polimer telah banyak diaplikasikan dalam fotokatalisis. Keuntungan yang didapatkan melalui sintesis  $TiO_2-ZrO_2$  dengan templat adalah didapatkan luas permukaan spesifik yang besar, porositas tinggi dan fitur optoelektronik yang baik, sehingga dapat meningkatkan aktivitas fotokatalitik. Penggabungan polimer sebagai templat dapat membantu sintesis bahan anorganik baru dengan morfologi terkontrol yang memiliki sifat yang sangat baik. Templat yang

banyak digunakan dalam metode sintesis adalah templat polimer dengan jumlah kecil karena dapat dengan mudah dihilangkan dengan pemanasan setelah proses sintesis selesai (Caruso & Antonietti, 2001).

Tian *et al.* (2019) telah berhasil mensintesis komposit  $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$  dengan templat *carboxymethyl chitosan* (CMCS) melalui metode hidrotermal gelombang mikro. Komposit  $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$  dengan struktur heterogen terdiri dari partikel yang menunjukkan keteraturan yang lebih baik dan seragam dengan diameter sekitar 800 nm, dan menunjukkan luas permukaan spesifik yang lebih besar dan celah pita energi yang lebih kecil daripada  $\text{ZrO}_2$  murni. Eksperimen komparatif termasuk memvariasikan pH larutan dan kandungan titania menunjukkan bahwa komposit  $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$  5% ( $n\text{Ti} : n\text{Zr} = 5:100$ ) pada  $\text{pH} = 10,3$  memiliki sifat fotokatalitik terbaik.

Aktivitas fotokatalitik pada sintesis dengan templat terlihat lebih meningkat dibandingkan dengan sintesis  $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$  tanpa templat yang dilakukan oleh Ruiz-Santoyo *et al.* (2021). Pada penelitian ini, RhB dapat terdegradasi di bawah penyinaran sinar UV sebesar 90,5% sedangkan pada  $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$  dengan metode sintesis tanpa templat sebesar 78,1%. Eksperimen siklik sebanyak 6 siklus membuktikan bahwa komposit  $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$  yang dihasilkan sebagai fotokatalis dapat digunakan kembali secara efisien. Peningkatan aktivitas fotokatalitik terjadi dikarenakan hasil sintesis menunjukkan keteraturan yang lebih baik dan seragam dengan diameter sekitar 800 nm serta menunjukkan luas permukaan spesifik yang lebih besar (dari  $22,5 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  pada  $\text{ZrO}_2$  murni menjadi  $72,8 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  pada  $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$  dengan templat CMCS) dan energi celah pita yang lebih kecil dibandingkan dengan  $\text{ZrO}_2$  murni (berkurang secara signifikan antara 3,96 - 3,78 eV).

Fan *et al.* (2013) telah melakukan sintesis komposit  $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$  dengan Pluronic 123 (P123) dan Macrogol 20000

(PEG) sebagai templat ganda melalui metode sol-gel. Bila dibandingkan dengan sampel yang dibuat dengan templat tunggal Pluronic P123, ukuran pori sampel yang dibuat dengan templat ganda lebih besar yaitu dari 12,5 nm menjadi 12,3 nm, dan volume porinya meningkat dari  $0.107 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$  menjadi  $0.163 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ . Selain itu, penggunaan templat ganda dapat memperlambat transformasi fase kristal dari *anatase* menjadi *rutile* dan memiliki stabilitas termal yang tinggi. Hasil sintesis, baik dengan templat tunggal maupun ganda menunjukkan aktivitas fotokatalitik yang lebih baik dibandingkan dengan sintesis  $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$  tanpa templat yang dilakukan oleh Ruiz-Santoyo *et al.* (2021) dalam mendegradasi RhB. Pada metode sintesis dengan templat ganda, konsentrasi RhB yang tersisa adalah 8,37% serta dengan templat tunggal P123 dan PEG, konsentrasi RhB masing-masing yang tersisa adalah 10,31% dan 8,96%. Aktivitas fotokatalitik sampel tanpa penyinaran cahaya tampak lebih lemah dibandingkan sampel dengan penyinaran cahaya tampak. Penurunan konsentrasi RhB yang di-degradasi dengan menggunakan fotokatalis  $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$  yang dibuat dengan templat ganda adalah sebesar 73,50%, sedangkan penurunan konsentrasi RhB yang di-degradasi dengan menggunakan fotokatalis  $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$  yang dibuat dengan templat tunggal masing-masing adalah sebesar 73,86% dan 73,53%.

## **PENINGKATAN SENSITIVITAS FOTOKATALIS $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ MELALUI PENGGABUNGAN DENGAN *METAL ORGANIC FRAMEWORKS (MOFs)***

*Metal Organic Frameworks (MOFs)* merupakan bahan hibrida organik-anorganik yang telah banyak digunakan dalam fotokatalisis. Material ini telah menarik perhatian besar karena luas permukaannya yang tinggi, porositas yang

baik, juga stabilitas termal dan mekanis yang baik, serta memiliki densitas yang rendah. Beberapa penelitian menunjukkan bahwa struktur MOFs dapat bertindak sebagai fotokatalis di bawah radiasi sinar UV atau sinar tampak dalam proses degradasi zat warna (Abdi *et al.*, 2019; Cavka *et al.*, 2008).

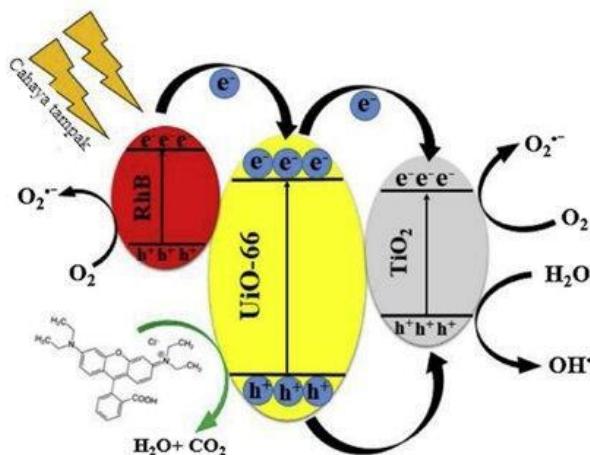
TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> disintesis oleh Abdi *et al.* (2019) dengan metode solvothermal menghasilkan nanokomposit TiO<sub>2</sub>/UiO-66. Nanokomposit TiO<sub>2</sub>/UiO-66 digunakan untuk mendegradasi RhB dengan hasil sebesar 95%. Hasil tersebut menunjukkan bahwa terjadi peningkatan aktivitas fotokatalitik bila dibandingkan dengan TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> yang disintesis oleh Ruiz-Santoyo *et al.* (2021) yang hanya dapat mendegradasi RhB sebesar 78,1%. Hal ini berkaitan dengan keteraturan distribusi ukuran yang lebih baik dengan diameter antara 800-1000 nm serta luas permukaan spesifik yang besar, yakni sebesar 916 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>.

Aktivitas fotokatalitik meningkat karena laju rekombinasi dihambat oleh pembentukan *heterojunction* antara TiO<sub>2</sub> dan UiO-66. *Heterojunction* dapat membentuk medan listrik internal untuk memfasilitasi transfer elektron/*hole* dan menghambat rekombinasi elektron dan *hole* sehingga dapat meningkatkan aktivitas fotokatalitik. Selain itu, peningkatan aktivitas fotokatalitik juga dapat terjadi karena fotokatalis yang lebih mudah menyerap foton sehingga menghasilkan lebih banyak penggunaan energi yang efisien (Zhang *et al.*, 2018).

Struktur MOF memfasilitasi degradasi pewarna dengan adsorpsi molekul pewarna pada permukaan katalis. Peningkatan aktivitas fotokatalitik terjadi karena fotokatalis dapat lebih mudah menyerap foton yang menghasilkan lebih banyak penggunaan energi yang efisien. Cahaya tampak dapat dimanfaatkan oleh partikel TiO<sub>2</sub>, tetapi karena laju

rekombinasi ulang elektron dan *hole* yang dihasilkan oleh foton tinggi, maka efek fotokatalitik yang diperoleh relatif rendah (Zhang *et al.*, 2018).

Struktur molekul zat warna cukup besar untuk diserap sebagian besar pada permukaan luar katalis. Oleh karena itu, mekanisme yang diusulkan adalah mekanisme dual-fungsional yang terdiri dari dua langkah, seperti yang digambarkan pada Gambar 6.



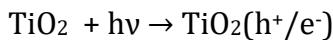
Gambar 6. Usulan mekanisme degradasi fotokatalitik RhB menggunakan fotokatalis UiO-66-Ti (Abdi *et al.*, 2019)

Daya tarik elektrostatik yang tinggi antara adsorben dan molekul pewarna akan dapat meningkatkan efisiensi adsorpsi. Pewarna kationik kemungkinan besar diserap oleh  $-COO^-$  yang terpapar pada permukaan luar katalis (Chen *et al.*, 2015). Kemudian, dengan stimulasi cahaya, elektron yang terfotoeksitasi akan ditransfer ke pita konduksi  $TiO_2$  melalui efek penerowongan kuantum (Li *et al.*, 2011), kemudian radikal bebas  $\cdot OH$  dihasilkan melalui reaksi  $h^+$  dengan  $H_2O$  atau radikal bebas dari  $O_2\cdot^-$  dapat terbentuk dari reaksi antara  $e^-$  dengan  $O_2$  yang teradsorpsi pada permukaan.

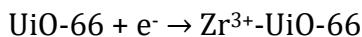
Reaksi-reaksi yang berpartisipasi dalam degradasi RhB adalah sebagai berikut.



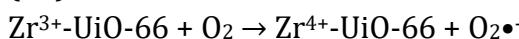
(9)



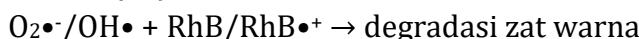
(10)



(11)



(12)



(13)



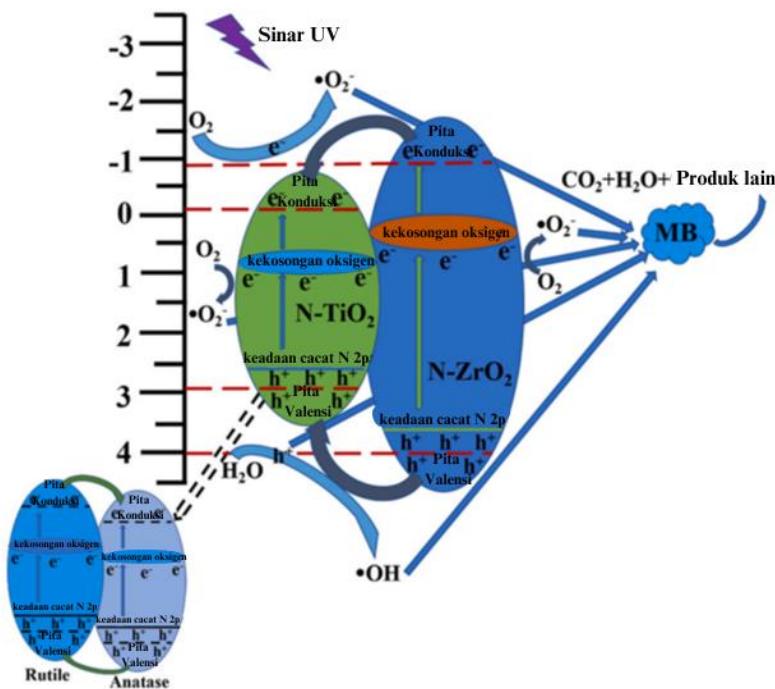
(14)

MOFs juga dapat berfungsi sebagai prekursor untuk menyediakan sumber logam dan nonlogam untuk sintesis oksida logam yang *di-doping* unsur nonlogam. Penggunaan MOFs sebagai prekursor memiliki keuntungan, yaitu menghindari penggunaan sumber nitrogen tambahan dan distribusi elemen yang seragam (Zhao *et al.*, 2015; Wang *et al.*, 2015; Zhang *et al.*, 2014).

Zheng *et al.* (2021) yang telah berhasil mensintesis prekursor kerangka NH<sub>2</sub>-MIL-125-Ti/Zr yang kaya nitrogen dengan metode hidrotermal. Pola XRD dan TEM menunjukkan polikristalisasi kristalin tinggi TiO<sub>2</sub> fase campuran dan ZrO<sub>2</sub> tetragonal dalam komposit. Komposit TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> yang *di-doping* sendiri oleh N diperoleh dengan mempirolisis prekursor MOF pada 600 °C. Analisis spektroskopi *photoluminescence* (PL) membuktikan bahwa komposit TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> yang *di-doping* N memiliki laju rekombinasi pasangan e<sup>-</sup>/h<sup>+</sup> yang lebih rendah dibandingkan TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>. Uji *quenching* menunjukkan bahwa •OH adalah radikal aktif utama, dan *electron spin resonance* (ESR)

menegaskan keberadaan radikal •OH. Analisis *Mott-Schottky* menegaskan bahwa komposit TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> yang di-*doping* N termasuk dalam *heterojunction n-n*. Komposit TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> yang di-*doping* N menunjukkan kinerja fotodegradasi *methylene blue* (MB) yang luar biasa di bawah pencahayaan sinar UV dengan efisiensi 93,2% setelah 80 menit.

Pada komposit TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> yang di-*doping* N, terdapat cacat N 2p pada N-TiO<sub>2</sub> dan N-ZrO<sub>2</sub> karena adanya ikatan Zr-N dan Ti-N. Pada keadaan cacat N 2p, elektron pada pita valensi akan membutuhkan energi yang lebih rendah untuk tereksitasi ke pita konduksi, sehingga akan mempercepat pembentukan pasangan e<sup>-</sup>/h<sup>+</sup>. Oleh karena heterostruktur n-n di N-TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>, elektron akan ditransfer dari pita konduksi N-ZrO<sub>2</sub> yang lebih tinggi menuju ke pita konduksi N-TiO<sub>2</sub> yang lebih rendah, sedangkan h<sup>+</sup> akan ditransfer dari pita valensi N-ZrO<sub>2</sub> yang lebih rendah menuju ke pita valensi N-TiO<sub>2</sub> yang lebih tinggi. Pada daerah kekosongan oksigen, elektron akan terkumpul sehingga dapat memfasilitasi produksi •O<sub>2</sub>. Selain itu, karena N-TiO<sub>2</sub> mencakup dua fase kristal TiO<sub>2</sub> *anatase* dan TiO<sub>2</sub> *rutile*, maka akan terjadi transfer e<sup>-</sup> dari pita konduksi TiO<sub>2</sub> *rutile* ke pita konduksi *anatase* TiO<sub>2</sub> dan transfer h<sup>+</sup> dari pita valensi *anatase* TiO<sub>2</sub> ke pita valensi *rutile* TiO<sub>2</sub>. Oleh karena itu, rekombinasi e<sup>-</sup> dan h<sup>+</sup> dapat dicegah dengan baik.



Gambar 7. Ilustrasi mekanisme degradasi fotokatalitik MB menggunakan fotokatalis  $\text{NH}_2\text{-MIL-125-Ti/Zr}$  yang kaya nitrogen (Zheng *et al.*, 2021)

## PENUTUP

Seiring dengan peningkatan jumlah industri, khususnya industri tekstil untuk memenuhi kebutuhan manusia, maka semakin kompleks pula permasalahan yang ditimbulkan. Limbah cair organik yang dihasilkan oleh proses industri tekstil sulit untuk terdegradasi karena stabilitasnya yang tinggi dan berbahaya bagi lingkungan. Dari banyaknya inovasi untuk mendegradasi limbah industri, fotokatalisis merupakan langkah yang sangat unggul dalam mengatasi permasalahan limbah dengan mengoksidasi limbah tersebut menjadi karbon dioksida dan air.

$\text{TiO}_2$  telah banyak digunakan sebagai fotokatalis yang efisien. Namun untuk efisiensi yang lebih baik dalam

pengaplikasiannya, telah banyak inovasi untuk meningkatkan aktivitas fotokatalitik  $\text{TiO}_2$ , salah satunya adalah melalui pembentukan komposit dengan bahan semikonduktor oksida lainnya. Nanokomposit  $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$  telah banyak dikaji karena rekombinasi pasangan  $e^-/\text{h}^+$  yang lebih minimal sehingga akan meningkatkan aktivitas fotokatalitik.

Baru-baru ini, telah banyak modifikasi fotokatalis  $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$  untuk mengalihkan aktivitas fotokatalitik ke wilayah cahaya tampak agar aktivitas fotokatalitik berjalan lebih efisien. Modifikasi ini dilakukan dengan berbagai cara, mulai dari sintesis dengan templat hingga penggabungan dengan MOFs. Aktivitas fotokatalitik meningkat pada metode sintesis menggunakan templat polimer karena didapatkan luas permukaan spesifik yang besar, porositas tinggi dan fitur optoelektronik yang baik. Sedangkan pada penggabungan dengan MOFs, laju rekombinasi dihambat melalui pembentukan *heterojunction* antara fotokatalis dan MOFs sehingga meningkatkan aktivitas fotokatalitiknya.

## DAFTAR PUSTAKA

- Abdi, J., Yahyanezhad, M., Sakhaie, S., Vossoughi, M. and Alemzadeh, I., 2019. Synthesis of porous  $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$  photocatalyst derived from zirconium metal organic framework for degradation of organic pollutants under visible light irradiation. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 7 (3), p.103096.
- Asiltürk, M., Sayılıkan, F. and Arpaç, E., 2009. Effect of  $\text{Fe}^{3+}$  ion doping to  $\text{TiO}_2$  on the photocatalytic degradation of Malachite Green dye under UV and vis-irradiation. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 203 (1), pp.64-71.

- Ben Mansour, H., Houas, I., Montassar, F., Ghedira, K., Barillier, D., Mosrati, R. and Chekir-Ghedira, L., 2012. Alteration of in vitro and acute in vivo toxicity of textile dyeing wastewater after chemical and biological remediation. *Environmental Science and Pollution Research*, 19, pp.2634-2643.
- Caruso, R.A. and Antonietti, M., 2001. Sol-gel nanocoating: an approach to the preparation of structured materials. *Chemistry of materials*, 13 (10), pp.3272-3282.
- Cesa, F.S., Turra, A. and Baruque-Ramos, J., 2017. Synthetic fibers as microplastics in the marine environment: a review from textile perspective with a focus on domestic washings. *Science of the total environment*, 598, pp.1116-1129.
- Chen, Q., He, Q., Lv, M., Xu, Y., Yang, H., Liu, X. and Wei, F., 2015. Selective adsorption of cationic dyes by UiO-66-NH<sub>2</sub>. *Applied Surface Science*, 327, pp.77-85.
- Chequer, F.D., De Oliveira, G.R., Ferraz, E.A., Cardoso, J.C., Zanoni, M.B. and de Oliveira, D.P., 2013. Textile dyes: dyeing process and environmental impact. *Eco-friendly textile dyeing and finishing*, 6 (6), pp.151-176.
- Fan, M., Hu, S., Ren, B., Wang, J. and Jing, X., 2013. Synthesis of nanocomposite TiO<sub>2</sub>/ZrO<sub>2</sub> prepared by different templates and photocatalytic properties for the photodegradation of Rhodamine B. *Powder technology*, 235, pp.27-32.
- Fujishima, A. and Honda, K., 1972. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode. *nature*, 238 (5358), pp.37-38.
- Gomathi Devi, L., Narasimha Murthy, B. and Girish Kumar, S., 2009. Photo Catalytic Degradation of Imidachloprid Under Solar Light Using Metal Ion Doped TiO<sub>2</sub> Nano Particles: Influence of Oxidation State and Electronic

- Configuration of Dopants. *Catalysis letters*, 130, pp.496-503.
- Gun'ko, V.M., Zarko, V.I., Turov, V.V., Oranska, O.I., Goncharuk, E.V., Nychiporuk, Y.M., Pakhlov, E.M., Yurchenko, G.R., Leboda, R., Skubiszewska-Zięba, J. and Osovskii, V.D., 2009. Morphological and structural features of individual and composite nanooxides with alumina, silica, and titania in powders and aqueous suspensions. *Powder Technology*, 195 (3), pp.245-258.
- Hassaan, M.A., El Nemr, A. and Hassaan, A., 2017. Health and environmental impacts of dyes: mini review. *American Journal of Environmental Science and Engineering*, 1 (3), pp.64-67.
- Herrmann, J.M., 2010. Photocatalysis fundamentals revisited to avoid several misconceptions. *Applied catalysis B: environmental*, 99 (3-4), pp.461-468.
- Hisatomi, T., Kubota, J. and Domen, K., 2014. Recent advances in semiconductors for photocatalytic and photoelectrochemical water splitting. *Chemical Society Reviews*, 43 (22), pp.7520-7535.
- Jiang, B., Zhang, S., Guo, X., Jin, B. and Tian, Y., 2009. Preparation and photocatalytic activity of CeO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> interface composite film. *Applied Surface Science*, 255 (11), pp.5975-5978.
- Jiang, M., Qi, Y., Liu, H. and Chen, Y., 2018. The role of nanomaterials and nanotechnologies in wastewater treatment: a bibliometric analysis. *Nanoscale research letters*, 13 (1), pp.1-13.
- Kambur, A., Pozan, G.S. and Boz, I., 2012. Preparation, characterization and photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> binary oxide nanoparticles. *Applied Catalysis B: Environmental*, 115, pp.149-158.

- Khan, I., Saeed, K. and Khan, I., 2019. Nanoparticles: Properties, applications and toxicities. *Arabian journal of chemistry*, 12 (7), pp.908-931.
- Kumari, P., Saha, R., Saikia, G., Bhujel, A., Choudhury, M.G., Jagdale, P. and Paul, S., 2023. Synthesis of Mixed-Phase TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> Nanocomposite for Photocatalytic Wastewater Treatment. *Toxics*, 11 (3), p.234.
- Li, Y., Pang, A., Wang, C. and Wei, M., 2011. Metal-organic frameworks: promising materials for improving the open circuit voltage of dye-sensitized solar cells. *Journal of Materials Chemistry*, 21 (43), pp.17259-17264.
- Lin, J., Jimmy, C.Y., Lo, D. and Lam, S.K., 1999. Photocatalytic Activity of Rutile Ti<sub>1-x</sub>Sn<sub>x</sub>O<sub>2</sub>Solid Solutions. *Journal of Catalysis*, 183 (2), pp.368-372.
- Liu, J., An, T., Li, G., Bao, N., Sheng, G. and Fu, J., 2009. Preparation and characterization of highly active mesoporous TiO<sub>2</sub> photocatalysts by hydrothermal synthesis under weak acid conditions. *Microporous and Mesoporous Materials*, 124 (1-3), pp.197-203.
- Maity, S.K., Rana, M.S., Bej, S.K., Ancheyta-Juárez, J., Murali Dhar, G. and Prasada Rao, T.S.R., 2001. TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> mixed oxide as a support for hydrotreating catalyst. *Catalysis letters*, 72, pp.115-119.
- Mir, N.A., Haque, M.M., Khan, A., Umar, K., Muneer, M. and Vijayalakshmi, S., 2012. Semiconductor mediated photocatalysed reaction of two selected organic compounds in aqueous suspensions of Titanium dioxide. *Journal of Advanced Oxidation Technologies*, 15 (2), pp.380-391.
- Nakata, K. and Fujishima, A., 2012. TiO<sub>2</sub> photocatalysis: Design and applications. *Journal of photochemistry and*

- photobiology C: Photochemistry Reviews*, 13 (3), pp.169-189.
- Navio, J.A., Hidalgo, M.C., Colon, G., Botta, S.G. and Litter, M.I., 2001. Preparation and physicochemical properties of ZrO<sub>2</sub> and Fe/ZrO<sub>2</sub> prepared by a sol- gel technique. *Langmuir*, 17 (1), pp.202-210.
- Neppolian, B., Wang, Q., Yamashita, H. and Choi, H., 2007. Synthesis and characterization of ZrO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> binary oxide semiconductor nanoparticles: application and interparticle electron transfer process. *Applied Catalysis A: General*, 333 (2), pp.264-271.
- Nosaka, Y., Nishikawa, M. and Nosaka, A.Y., 2014. Spectroscopic investigation of the mechanism of photocatalysis. *Molecules*, 19 (11), pp.18248-18267.
- Pelaez, M., Nolan, N.T., Pillai, S.C., Seery, M.K., Falaras, P., Kontos, A.G., Dunlop, P.S., Hamilton, J.W., Byrne, J.A., O'shea, K. and Entezari, M.H., 2012. A review on the visible light active titanium dioxide photocatalysts for environmental applications. *Applied Catalysis B: Environmental*, 125, pp.331-349.
- Pearce, C.I., Lloyd, J.R. and Guthrie, J.T., 2003. The removal of colour from textile wastewater using whole bacterial cells: a review. *Dyes and pigments*, 58 (3), pp.179-196.
- Pirzada, B.M., Mir, N.A., Qutub, N., Mehraj, O., Sabir, S. and Munneer, M., 2015. Synthesis, characterization and optimization of photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub>/ZrO<sub>2</sub> nanocomposite heterostructures. *Materials Science and engineering: B*, 193, pp.137-145.
- Ramamoorthy, S., Das, S., Balan, R. and Lekshmi, I.C., 2021. TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> nanocomposite with tetragonal zirconia phase and photocatalytic degradation of Alizarin Yellow GG azo dye under natural sunlight. *Materials Today: Proceedings*, 47, pp.4641-4646.

- Ren, G., Han, H., Wang, Y., Liu, S., Zhao, J., Meng, X. and Li, Z., 2021. Recent advances of photocatalytic application in water treatment: A review. *Nanomaterials*, 11 (7), p.1804.
- Ruiz-Santoyo, V., Marañon-Ruiz, V.F., Romero-Toledo, R., González Vargas, O.A. and Pérez-Larios, A., 2021. Photocatalytic degradation of rhodamine b and methylene orange using TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> as nanocomposite. *Catalysts*, 11 (9), p.1035.
- Sun, C., Liu, L., Qi, L., Li, H., Zhang, H., Li, C., Gao, F. and Dong, L., 2011. Efficient fabrication of ZrO<sub>2</sub>-doped TiO<sub>2</sub> hollow nanospheres with enhanced photocatalytic activity of rhodamine B degradation. *Journal of colloid and interface science*, 364 (2), pp.288-297.
- Swetha, S. and Balakrishna, R.G., 2011. Preparation and characterization of high activity zirconium-doped anatase titania for solar photocatalytic degradation of ethidium bromide. *Chinese Journal of Catalysis*, 32 (5), pp.789-794.
- Tian, J., Shao, Q., Zhao, J., Pan, D., Dong, M., Jia, C., Ding, T., Wu, T. and Guo, Z., 2019. Microwave solvothermal carboxymethyl chitosan templated synthesis of TiO<sub>2</sub>/ZrO<sub>2</sub> composites toward enhanced photocatalytic degradation of Rhodamine B. *Journal of colloid and interface science*, 541, pp.18-29.
- Tsuji, I., Kato, H., Kobayashi, H. and Kudo, A., 2004. Photocatalytic H<sub>2</sub> evolution reaction from aqueous solutions over band structure-controlled (AgIn)<sub>x</sub>Zn<sub>2</sub>(1-x)S<sub>2</sub> solid solution photocatalysts with visible-light response and their surface nanostructures. *Journal of the American Chemical Society*, 126 (41), pp.13406-13413.

- Wang, F., Dong, C., Wang, C., Yu, Z., Guo, S., Wang, Z., Zhao, Y. and Li, G., 2015. Fluorescence detection of aromatic amines and photocatalytic degradation of rhodamine B under UV light irradiation by luminescent metal-organic frameworks. *New Journal of Chemistry*, 39 (6), pp.4437-4444.
- Weir, A., Westerhoff, P., Fabricius, L., Hristovski, K. and Von Goetz, N., 2012. Titanium dioxide nanoparticles in food and personal care products. *Environmental science & technology*, 46 (4), pp.2242-2250.
- Yaacob, N., Ismail, A.F., Sean, G.P. and Nazri, N.A.M., 2019. Structural and photocatalytic properties of co-doped hybrid  $ZrO_2-TiO_2$  photocatalysts. *SN Applied Sciences*, 1, pp.1-14.
- Yaqoob, A.A., Parveen, T., Umar, K. and Mohamad Ibrahim, M.N., 2020. Role of nanomaterials in the treatment of wastewater: A review. *Water*, 12 (2), p.495.
- Zhang, J. and Nosaka, Y., 2014. Mechanism of the OH radical generation in photocatalysis with  $TiO_2$  of different crystalline types. *The Journal of Physical Chemistry C*, 118 (20), pp.10824-10832.
- Zhang, J., Gao, Y., Jia, X., Wang, J., Chen, Z. and Xu, Y., 2018. Oxygen vacancy-rich mesoporous  $ZrO_2$  with remarkably enhanced visible-light photocatalytic performance. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 182, pp.113-120.
- Zhang, L., Tian, S. and Miles, P.C., 2014. Content and design characteristics of Chinese and US corporate homepages. *International journal of electronic business*, 11 (2), pp.153-175.
- Zhang, R., Zhang, X. and Hu, S., 2010. High temperature and pressure chemical sensors based on  $Zr/ZrO_2$  electrode prepared by nanostructured  $ZrO_2$  film at Zr

- wire. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 149 (1), pp.143-154.
- Zhao, L., Yu, J. and Cheng, B., 2005. Preparation and characterization of SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> composite microspheres with microporous SiO<sub>2</sub> core/mesoporous TiO<sub>2</sub> shell. *Journal of Solid State Chemistry*, 178 (6), pp.1818-1824.
- Zhao, Y., Qi, L., Jin, Y., Wang, K., Tian, J. and Han, P., 2015. The structural, elastic, electronic properties and Debye temperature of D022-Ni3V under pressure from first-principles. *Journal of Alloys and Compounds*, 647, pp.1104-1110.
- Zheng, J., Sun, L., Jiao, C., Shao, Q., Lin, J., Pan, D., Naik, N. and Guo, Z., 2021. Hydrothermally synthesized Ti/Zr bimetallic MOFs derived N self-doped TiO<sub>2</sub>/ZrO<sub>2</sub> composite catalysts with enhanced photocatalytic degradation of methylene blue. *Colloids and Surfaces a: Physicochemical and Engineering Aspects*, 623, p.126629.
- Zheng, Z., Huang, B., Qin, X., Zhang, X., Dai, Y., Jiang, M., Wang, P. and Whangbo, M.H., 2009. Highly efficient photocatalyst: TiO<sub>2</sub> microspheres produced from TiO<sub>2</sub> nanosheets with a high percentage of reactive {001} facets. *Chemistry-A European Journal*, 15 (46), pp.12576-12579.