

**FOTODEGRADASI ZAT WARNA TITAN KUNING DAN FENOL
MERAH MENGGUNAKAN KATALIS Cu/ZnO DAN Ag/TiO_2**

*PHOTODEGRADATION OF TITAN YELLOW AND FENOL RED
DYES USING Cu/ZnO AND Ag/TiO_2 CATALYST*

DESY NURHASANAH SARI

H012191015



**PROGRAM STUDI MAGISTER KIMIA
FAKULTAS MATEMATIKA DAN ILMU PENGETAHUAN ALAM
UNIVERSITAS HASANUDDIN
MAKASSAR**

2022

**FOTODEGRADASI ZAT WARNA TITAN KUNING DAN FENOL
MERAH MENGGUNAKAN KATALIS Cu/ZnO DAN Ag/TiO₂**

Tesis

Sebagai Salah Satu Syarat untuk Mencapai Gelar Magister

**Program Studi
Magister Kimia**

Disusun dan diajukan oleh

DESY NURHASANAH SARI

Kepada

**PROGRAM STUDI MAGISTER KIMIA
FAKULTAS MATEMATIKA DAN ILMU PENGETAHUAN ALAM
UNIVERSITAS HASANUDDIN
MAKASSAR**

2022

**FOTODEGRADASI ZAT WARNA TITAN KUNING DAN FENOL MERAH
MENGUNAKAN KATALIS Cu/ZnO DAN Ag/TiO₂**

Disusun dan diajukan oleh


**DESY NURHASANAH SARI
NOMOR POKOK: H012191015**

Telah dipertahankan dihadapan Panitia Ujian Tesis
pada tanggal 29 Maret 2022
Dan dinyatakan memenuhi syarat

Menyetujui:
Komisi penasehat



Prof. Dr. Paulina Taba, M.Phil



Dr. Hasnah Natsir, M.Si

Ketua Program Studi
Magister Kimia



Dr. Hasnah Natsir, M.Si

Dekan Fakultas MIPA
Universitas Hasanuddin



Dr. Eng Amiruddin, M.Si

PERNYATAAN KEASLIAN

Yang bertanda tangan dibawah ini:

Nama : Desy Nurhasanah Sari
Nim : H012191015
Program Studi : Kimia
Jenjang : S2

Menyatakan dengan ini bahwa karya tulisan saya berjudul

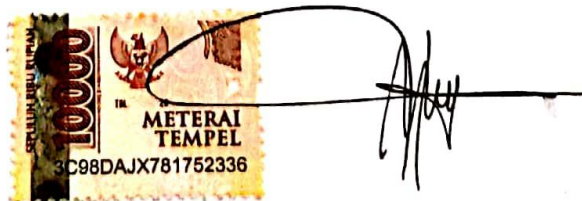
Fotodegradasi Zat Warna Titan Kuning dan Fenol Merah Menggunakan Katalis Cu/ZnO dan Ag/TiO₂

Adalah karya tulisan saya sendiri dan bukan merupakan pengambilan alihan tulisan orang lain bahwa Tesis yang saya tulis ini benar benar merupakan hasil karya saya sendiri.

Apabila dikemudian hari terbukti atau dapat dibuktikan bahwa sebagian atau keseluruhan Tesis ini hasil karya orang lain, maka saya bersedia menerima sanksi atas perbuatan tersebut.

Makassar, 29 Maret 2022

Yang menyatakan

A 1000 Rupiah postage stamp is placed over the signature. The stamp features the Garuda emblem and the text "1000", "METERAI TEMPEL", and the serial number "3C98DAJX781752336".

(Desy Nurhasanah Sari)

PRAKATA

Bismillahirrahmanirrahim.

Puji syukur penulis panjatkan kehadiran Allah SWT atas limpahan rahmat, hidayah, serta karunian-Nya, sehingga penulis dapat menyelesaikan tesis ini yang berjudul "**Fotodegradasi Zat Warna Titan Kuning dan Fenol Merah Menggunakan Katalis Cu/ZnO dan Ag/TiO₂**" sebagai salah satu syarat untuk mendapatkan gelar Magister Sains (M.Si) pada Departemen Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Hasanuddin. Sholawat dan salam semoga senantiasa tercurah kepada Nabi Muhammad SAW yang telah menjadi suri tauladan bagi umat manusia.

Penulis mengucapkan terima kasih dan penghargaan yang setinggi-tingginya kepada bapak **alm. Dr. Firdaus, M.S,** **Ibu Prof. Dr. Paulina Taba M.Phil,** dan **Ibu Dr. Hasnah Natsir, M.Si** yang telah memberikan begitu banyak bantuan, masukan dan saran, motivasi untuk penulis mulai dari penyusunan proposal, penelitian, hingga penyusunan tesis ini. Kesempatan ini juga, penulis dengan segala kerendahan hati mengucapkan terima kasih kepada:

1. Ibu Dr. Hasnah Natsir, M.Si selaku Ketua Program Studi Magister Kimia Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Universitas Hasanuddin.
2. Prof. Dr. Ahyar Ahmad, Bapak Dr. Syarifuddin Liong, M.Si., Bapak Dr. Syaharuddin Kasim, M.Si selaku dosen penguji yang telah memberikan ilmu, saran dan masukan dalam penyusunan proposal hingga tesis penulis.

3. seluruh Dosen Pascasarjana Departemen Kimia yang telah memberikan ilmu kepada penulis selama perkuliahan.
4. seluruh analis laboratorium yang senantiasa membantu penulis selama proses penelitian.
5. seluruh staf Departemen Kimia dan Fakultas yang senantiasa membantu penulis dalam hal administrasi.
6. kedua orang tua tercinta H. Nasir, S.Pd dan St. Asia, S.Pd untuk doa, motivasi, dukungan yang selalu membangkitkan semangat.
7. teman-teman seperjuangan OKS19EN, terimakasih atas segala bantuan, dukungan, kebersamaan, canda tawa dan kekeluargaan dari awal perkuliahan hingga pada tahap ini.
8. seluruh pihak yang tidak dapat disebutkan satu per satu.

Penulis sadar bahwa tesis ini masih jauh dari kesempurnaan. Oleh karena itu, penulis mengharapkan kritik dan saran yang bersifat membangun dari berbagai pihak. Akhir kata, semoga tesis ini dapat bermanfaat bagi diri penulis pribadi maupun pembaca. Aamiin.

Makassar, Maret 2022

Penulis

ABSTRAK

DESY NURHASANAH SARI. *Fotodegradasi Zat Warna Titan Kuning dan Fenol Merah Menggunakan Katalis Cu/ZnO dan Ag/TiO₂* (dibimbing oleh alm. Firdaus, Paulina Taba, dan Hasnah Natsir).

Fotodegradasi merupakan proses penguraian senyawa organik menjadi senyawa yang lebih sederhana dengan bantuan energi foton yang berasal dari sinar UV. Proses fotodegradasi memerlukan fotokatalis yang umumnya merupakan bahan semikonduktor seperti ZnO dan TiO₂. Penelitian ini bertujuan untuk membuat katalis Cu/ZnO dan Ag/TiO₂ untuk diaplikasikan dalam fotodegradasi zat warna titan kuning dan fenol merah. Preparasi katalis Cu/ZnO dan Ag/TiO₂ dilakukan dengan metode impregnasi, kemudian dikarakterisasi menggunakan *Fourier Transform Infrared Spectroscopy* (FTIR), *X-Ray Diffraction* (XRD), *Scanning Electron Microscope* (SEM), dan *UV-Visible Diffuse Reflectance Spectroscopic* (UV-Vis DRS). Kondisi optimum Cu/ZnO untuk fotodegradasi zat warna titan kuning dan fenol merah terjadi pada bobot 0,25 g dan 0,5 g dengan waktu radiasi masing-masing 90 dan 120 menit, dan konsentrasi optimum 150 dan 80 ppm. Kondisi optimum Ag/TiO₂ untuk fotodegradasi zat warna titan kuning dan fenol merah terjadi pada bobot 0,25 g dengan waktu radiasi 60 dan 90 menit, dan konsentrasi optimum 125 dan 80 ppm. Katalis Cu/ZnO efektif mendegradasi titan kuning dan fenol merah masing-masing sebesar 95,79% dan 90,81%, sedangkan katalis Ag/TiO₂ efektif mendegradasi titan kuning 92,55% dan fenol merah 84,17%. Hasil yang diperoleh menunjukkan katalis Cu/ZnO dan Ag/TiO₂ dapat digunakan dalam proses fotodegradasi zat warna.

Kata kunci : Ag/TiO₂, Cu/ZnO, Fotodegradasi, Fenol Merah, Impregnasi, Titan kuning.

ABSTRACT

DESY NURHASANAH SARI. *Photodegradation of Titan Yellow and Phenol Red Dyes Using Cu/ZnO and Ag/TiO₂ Catalysts*. (supervised by alm. Firdaus, Paulina Taba, and Hasnah Natsir).

Photodegradation is the process of breaking down organic compounds into simpler compounds with the help of photon energy from UV light. The photodegradation process requires a photocatalyst which is generally a semiconductor material such as ZnO and TiO₂. This study aims to make Cu/ZnO and Ag/TiO₂ to be applied in the photodegradation of titan yellow and phenol red dyes. Preparation of Cu/ZnO and Ag/TiO₂ was carried out by impregnation method, then characterized using Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR), X-Ray Diffraction (XRD), Scanning Electron Microscope (SEM), and UV-Visible Diffuse Reflectance Spectroscopic (UV-Vis DRS). Optimum conditions of Cu/ZnO for photodegradation of titan yellow and phenol red dyes occurred at weights of 0.25 g and 0.5 g with radiation times of 90 and 120 minutes, respectively, and optimum concentrations of 150 and 80 ppm. Optimum conditions of Ag/TiO₂ for photodegradation of titan yellow and phenol red dyes occurred at a weight of 0.25 g with a radiation time of 60 and 90 minutes, and optimum concentrations of 125 and 80 ppm. Cu/ZnO catalyst effectively degraded titan yellow and phenol red by 95.79% and 90.81%, respectively, while the catalyst Ag/TiO₂ effectively degraded titan yellow 92.55% and phenol red 84.17%. The results obtained indicate that Cu/ZnO and Ag/TiO₂ can be used in the dye photodegradation process.

Keywords : *Ag/TiO₂, Cu/ZnO Photodegradation, Phenol Red, Impregnation, Titan yellow.*

DAFTAR ISI

	Halaman
HALAMAN JUDUL	i
HALAMAN PENGAJUAN TESIS	ii
HALAMAN PENGESAHAN	iii
PERNYATAAN KEASLIAN TESIS	iv
PRAKATA	v
ABSTRAK	vii
ABSTRACT	viii
DAFTAR ISI	ix
DAFTAR TABEL	xiii
DAFTAR GAMBAR	xiv
DAFTAR LAMPIRAN	xvi
DAFTAR ARTI LAMBANG DAN SINGKATAN	xix
BAB I PENDAHULUAN	
A. Latar Belakang	1
B. Rumusan Masalah	6
C. Tujuan Penelitian	7
D. Manfaat Penelitian	7
BAB II TINJAUAN PUSTAKA	
A. Zat Warna	8
1. Fenol Merah (FM)	9

2. Titan Kuning (TK)	10
B. Fotodegradasi	11
C. Faktor-Faktor yang Mempengaruhi Fotodegradasi	13
D. Fotokatalis	15
1. Fotokatalis Homogen	16
2. Fotokatalis Heterogen	16
E. Semikonduktor Oksida Logam	17
1. Titanium Dioksida (TiO ₂)	18
2. Seng Oksida (ZnO)	20
F. Metode Sintesis Katalis	21
G. Modifikasi Fotokatalis dengan Doping Logam Transisi	22
1. ZnO doping Cu	23
2. TiO ₂ doping Ag	23
H. Karakterisasi Katalis Cu/ZnO dan Ag/TiO ₂	24
1. <i>Fourier-Transform Infrared Spectroscopy</i> (FTIR)	24
2. <i>X-Ray Diffraction</i> (XRD)	25
3. <i>UV-Visible Diffuse Reflectance Spectroscopic</i> (UV-Vis DRS)	26
4. <i>Scanning Electron Microscope-Energy Dispersive X-Ray</i> (SEM)	28
I. Kerangka Pikir	30
J. Hipotesis	32
BAB III METODE PENELITIAN	
A. Waktu dan Tempat Penelitian	33
B. Alat dan Bahan	33

1. Alat	33
2. Bahan	34
C. Prosedur Kerja	34
1. Preparasi Katalis Cu/ZnO	34
2. Preparasi Katalis Ag/TiO ₂	35
3. Kalsinasi	35
4. Karakterisasi Katalis	36
a. Karakterisasi dengan FTIR	36
b. Karakterisasi dengan XRD	36
c. Karakterisasi dengan UV-DRS	37
d. Karakterisasi dengan SEM	38
7. Penentuan Kondisi Maksimum Fotodegradasi	39
5. Penentuan λ_{\max} Maksimum TK dan FM	39
6. Pembuatan Kurva Kalibrasi dan FM	39
7. Penentuan Kondisi Optimum Fotodegradasi	
a. Penentuan Bobot Optimum	39
b. Penentuan Waktu Kontak Optimum	40
c. Penentuan Konsentrasi Optimum	40
d. Penentuan Efektivitas Fotodegradasi campuran TK dan FM oleh katalis Cu/ZnO dan Ag/TiO ₂	41

BAB IV HASIL DAN PEMBAHASAN

A. Karakterisasi Katalis	42
1. Karakterisasi Gugus Fungsi dengan FTIR	42

2. Karakterisasi dengan XRD	49
3. Karakterisasi Permukaan Katalis dengan SEM	52
4. Karakterisasi Energi Celah Pita dengan UV-DRS	54
B. Fotodegradasi Zat Warna Titan Kuning dan Fenol Merah Menggunakan ZnO, Cu/ZnO, TiO ₂ , dan Ag/TiO ₂	56
1. Penentuan Bobot Optimum Fotodegradasi Titan Kuning dan Fenol Merah	56
2. Penentuan Waktu Optimum Fotodegradasi Titan Kuning dan Fenol Merah	58
3. Penentuan Kapasitas Fotodegradasi Titan Kuning dan Fenol Merah	61
4. Efektivitas Katalis Cu/ZnO dan Ag/TiO ₂ dalam Mendegradasi Campuran Zat warna TK dan FM	63
BAB V KESIMPULAN DAN SARAN	
A. Kesimpulan	65
B. Saran	66
DAFTAR PUSTAKA	67
LAMPIRAN	81

DAFTAR TABEL

Nomor	Halaman
1. Karakteristik Zat Warna Fenol Merah	9
2. Karakteristik Zat Warna titan Kuning	10
3. Karakteristik ZnO	20
4. Gugus Fungsi ZnO, Cu/ZnO, TiO ₂ , dan Ag/TiO ₂	44
5. Gugus Fungsi TK Sebelum dan Setelah Fotodegradasi oleh Cu/ZnO dan Ag/TiO ₂	46
6. Gugus Fungsi FM Sebelum dan Setelah Fotodegradasi oleh Cu/ZnO dan Ag/TiO ₂	48

DAFTAR GAMBAR

Nomor	Halaman
1. Struktur Kimia Fenol Merah	9
2. Struktur Kimia Titan Kuning	10
3. Mekanisme Fotodegradasi	12
4. Struktur Kristal TiO ₂	19
5. Struktur Kristal ZnO	20
6. Spektrum FTIR ZnO dan ZnO/Cu	24
7. Grafik Nilai <i>Band gap</i> ZnO dan ZnO doping Cu	27
8. Penentuan Energi celah Pita pada Sampel Ag-TiO ₂	28
9. Spektrum SEM Cu/ZnO	29
10. Spektrum SEM TiO ₂ doping Ag	30
11. Kerangka Pikir	31
12. Spektrum FTIR ZnO, Cu/ZnO, TiO ₂ , dan Ag/TiO ₂	43
13. Spektrum FTIR Cu/ZnO, Cu/ZnO TK, TK, Ag/TiO ₂ TK, Ag/TiO ₂	45
14. Spektrum FTIR Cu/ZnO, Cu/ZnO FM, FM, Ag/TiO ₂ TK, Ag/TiO ₂	47
15. Difraktogram XRD ZnO, Cu/ZnO, TiO ₂ , dan Ag/TiO ₂	49
16. Morfologi Permukaan (a) ZnO, (b) ZnO-TK, (c) ZnO-FM, (d) Cu/ZnO, (e) Cu/ZnO-TK, (f) Cu/ZnO-FM	52
17. Morfologi Permukaan (a) TiO ₂ , (b) TiO ₂ -TK, (c) TiO ₂ -FM, (d) Ag/ TiO ₂ , (e) Ag/TiO ₂ -TK, (f) Ag/TiO ₂ -FM	53
18. Energi Celah Pita (a) ZnO, (b) Cu/ZnO, (c) TiO ₂ , (d) Ag/TiO ₂	54
19. Pengaruh Penambahan Bobot Katalis ZnO, Cu/ZnO, TiO ₂ , dan Ag/TiO ₂ Terhadap % Degradasi TK	56

20. Pengaruh Penambahan Bobot Katalis ZnO, Cu/ZnO, TiO₂, dan Ag/TiO₂ Terhadap % Degradasi FM 57
21. Penentuan Waktu Degradasi ZnO, Cu/ZnO, TiO₂, dan Ag/TiO₂ dalam Mendegradasi TK 58
22. Penentuan Waktu Degradasi ZnO, Cu/ZnO, TiO₂, dan Ag/TiO₂ dalam Mendegradasi FM 60
23. Pengaruh Konsentrasi Zat Warna TK Terhadap Persentase Degradasi menggunakan katalis ZnO, Cu/ZnO, TiO₂, dan Ag/TiO₂ 61
24. Pengaruh Konsentrasi Zat Warna FM Terhadap Persentase Degradasi menggunakan katalis ZnO, Cu/ZnO, TiO₂, dan Ag/TiO₂ 62
25. Persentase Efektivitas Fotodegradasi Campuran TK dan FM 63

DAFTAR LAMPIRAN

Nomor	Halaman
1. Skema prosedur kerja	81
2. Dokumentasi kegiatan penelitian	90
3. Hasil karakterisasi dengan FTIR	93
4. Hasil karakterisasi dengan XRD	107
5. Hasil karakterisasi dengan SEM	118
6. Hasil Karakterisasi dengan UV-DRS	131
7. Data Penentuan Panjang Gelombang Maksimum Titan Kuning	132
8. Data Absorbansi Kurva Standar Titan Kuning	133
9. Data Penentuan Panjang Gelombang Maksimum Fenol Merah	134
10. Data Absorbansi Kurva Standar Fenol Merah	135
11. Data penentuan bobot optimum fotodegradasi titan kuning oleh katalis ZnO	136
12. Data penentuan bobot optimum fotodegradasi titan kuning oleh katalis Cu/ZnO	137
13. Data penentuan bobot optimum fotodegradasi titan kuning oleh katalis TiO ₂	138
14. Data penentuan bobot optimum fotodegradasi titan kuning oleh katalis Ag/TiO ₂	139
15. Data penentuan bobot optimum fotodegradasi fenol merah oleh katalis ZnO	140
16. Data penentuan bobot optimum fotodegradasi fenol merah oleh katalis Cu/ZnO	141
17. Data penentuan bobot optimum fotodegradasi fenol merah oleh katalis TiO ₂	142

18. Data penentuan bobot optimum fotodegradasi fenol merah oleh katalis Ag/TiO₂ 143
19. Data penentuan waktu optimum fotodegradasi titan kuning oleh katalis ZnO 144
20. Data penentuan waktu optimum fotodegradasi titan kuning oleh katalis Cu/ZnO 145
21. Data penentuan waktu optimum fotodegradasi titan kuning oleh katalis TiO₂ 146
22. Data penentuan waktu optimum fotodegradasi titan kuning oleh katalis Ag/TiO₂ 147
23. Data penentuan waktu optimum fotodegradasi fenol merah oleh katalis ZnO 148
24. Data penentuan waktu optimum fotodegradasi fenol merah oleh katalis Cu/ZnO 149
25. Data penentuan waktu optimum fotodegradasi fenol merah oleh katalis TiO₂ 150
26. Data penentuan waktu optimum fotodegradasi fenol merah oleh katalis Ag/TiO₂ 155
27. Data penentuan kapasitas fotodegradasi titan kuning oleh katalis ZnO 156
28. Data penentuan kapasitas fotodegradasi titan kuning oleh katalis Cu/ZnO. 157
29. Data penentuan kapasitas fotodegradasi titan kuning oleh katalis TiO₂ 158
30. Data penentuan kapasitas fotodegradasi titan kuning oleh katalis Ag/TiO₂ 159
31. Data penentuan kapasitas fotodegradasi fenol merah oleh katalis ZnO 160
32. Data penentuan kapasitas fotodegradasi fenol merah oleh katalis Cu/ZnO 161

33. Data penentuan kapasitas fotodegradasi fenol merah oleh katalis TiO_2 162
34. Data penentuan kapasitas fotodegradasi fenol merah oleh katalis Ag/TiO_2 163
35. Data penentuan % efektivitas campuran zat warna TK dan FM 164

DAFTAR ARTI LAMBANG DAN SINGKATAN

Lambang/Singkatan	Arti dan Keterangan
FTIR	<i>Fourier Transform Infrared Spectroscopy</i>
FM	Fenol merah
SEM	Scanning Electron Microscopy
TK	Titan Kuning
UV-Vis	Spekrofotometer <i>UV-Visible</i>
UV-Vis DRS	Spectroscopic <i>UV-Visible Diffuse Reflectance</i> Spectroscopic
XRD	X-Ray Diffraction
λ_{\max}	Lamda maksimum, panjang gelombang maksimum

BAB I

PENDAHULUAN

A. Latar Belakang

Pencemaran lingkungan perairan menjadi permasalahan saat ini yang diakibatkan oleh limbah zat warna yang berasal dari berbagai industri seperti kertas, kulit, tinta, dan tekstil (Azad & Gajanan, 2017; Benkhaya dkk., 2017). Zat warna yang digunakan dapat berupa zat warna alami dan sintetis (Aberoumand, 2011; Samanta & Agarwal, 2009). Penggunaan zat warna alami semakin sedikit karena warnanya terbatas dan mudah luntur (Kant, 2012; Purwanto & Kwartiningsih, 2012). Saat ini, industri kebanyakan menggunakan zat warna sintetis karena zat warna tersebut tidak mudah luntur, mudah diperoleh, serta dapat memenuhi kebutuhan skala besar (Chaudhary, 2020; Farhan dkk., 2018). Zat warna sintetis digunakan paling banyak pada industri tekstil (Sakthivel dkk., 2003; Silveira dkk., 2009).

Zat warna sintetis dapat dikelompokkan dalam beberapa kategori seperti trifenilmetana, indigo, dan azo (Forgacs dkk., 2004; Zhao dkk., 2020). Pewarna azo adalah salah satu kelompok senyawa organik terbesar yang digunakan dalam industri tekstil (Singh & Arora, 2011; Hassaan & Nemr, 2017). Pewarna azo ditandai dengan adanya satu atau lebih ikatan azo (-N=N-) (Zhu dkk., 2000; Singh dkk., 2014). Pewarna trifenilmetana digunakan secara luas dalam industri tekstil untuk mewarnai kapas, nilon,

sutra, dan wol. Trifenilmetana dianggap sebagai senyawa xenobiotik yang sulit terdegradasi (Ayed dkk., 2009; Shedbalkar dkk., 2008).

Zat warna sintetis yang digunakan dalam industri tekstil sebesar 65-70% dalam proses pewarnaannya (Benkhaya dkk., 2017; Farhan dkk., 2018) dan sekitar 15-20% tidak terikat oleh kain selama pewarnaan serta masuk ke aliran limbah (Lam dkk., 2012 ; Yaseen & Scholz, 2018 ; Tarkwa dkk., 2019). Limbah zat warna dapat menyebabkan pencemaran lingkungan terutama lingkungan perairan yang diperkirakan akan meningkat tiap tahun. Titan kuning (TK) dan fenol merah (FM) merupakan zat warna yang digunakan dalam industri tekstil. Zat warna TK termasuk golongan pewarna azo (Hassaan & Nemr, 2017; Sharma dkk., 2017; Yaseen & Scholz, 2019; Vidya dkk., 2020), sedangkan FM merupakan salah satu zat warna trifenilmetana yang sering digunakan karena zat warna tersebut mudah diperoleh dan warnanya tidak mudah luntur (Azmi dkk., 1998; Shedbalkar dkk., 2008).

Limbah zat warna TK dan FM dalam perairan dapat menurunkan kualitas air. Zat warna TK dan FM jika terpapar atau kontak dengan tubuh dapat mengakibatkan iritasi pada mata dan kulit, dapat mengganggu saluran pencernaan dan sistem pernapasan (Narayanan dkk., 2015) serta dapat menghambat pertumbuhan sel (Baylor & Hollingworth, 1990; Mittal dkk., 2009). Oleh karena itu, upaya pengolahan limbah zat warna TK dan FM perlu dilakukan sebelum dibuang ke aliran limbah. Beberapa metode pengolahan limbah yang pernah dilakukan meliputi adsorpsi (Santhi dkk., 2016; Akrami & Niazi, 2016; Mo dkk., 2018), oksidasi elektrokimia (Nie dkk., 2020), ozonasi

(Baban dkk., 2003) dan fotodegradasi (Aritonang dkk., 2018; Weldegebrerial, 2020). Fotodegradasi dianggap sebagai metode yang sederhana dan ekonomis (Zhou dkk., 2021).

Fotodegradasi merupakan suatu proses penguraian senyawa organik menjadi karbon dioksida (CO_2) dan air (H_2O) (Aritonang dkk., 2018) dengan bantuan energi foton yang berasal dari sinar *ultraviolet* (UV) (Modwi dkk., 2017; Nguyen dkk., 2020). Fotodegradasi dipengaruhi oleh bobot, waktu kontak dan konsentrasi (Abbasi dkk., 2021; Kumar & Pandey, 2017).

Proses fotodegradasi memerlukan suatu katalis (Naldoni dkk., 2016; Ansari dkk., 2017; Natarajan dkk., 2018) yang dapat berupa bahan semikonduktor (Zhao dkk., 2017) seperti titanium dioksida (TiO_2) (Aritonang dkk., 2018), seng oksida (ZnO) (Saravanan dkk., 2015), timah (II) oksida (SnO_2) (Abbasi dkk., 2019) dan tungsten trioksida (WO_3) (Koohestani & Ezoji, 2021; Salamony dkk., 2018). Semikonduktor ZnO dan TiO_2 dapat dimodifikasi untuk digunakan sebagai bahan katalis karena merupakan fotokatalis yang bekerja dengan baik di bawah radiasi sinar UV (Prabhu dkk., 2017). Semikonduktor ZnO dan TiO_2 bersifat ramah lingkungan, tidak beracun, dan sulit larut dalam air (Sucahya dkk., 2016; Weldegebrerial, 2020; Zhang dkk., 2015).

Semikonduktor ZnO dan TiO_2 memiliki energi celah pita yang lebar yaitu 3,37 dan 3,2 eV (Aritonang dkk., 2018; Ong dkk., 2018) sehingga hanya aktif di bawah sinar UV dengan panjang gelombang <388 nm

(Daghrir dkk., 2013; Nurdin dkk., 2016) dan tidak aktif pada daerah cahaya tampak (λ 400-700) (Karim dkk., 2016). Aktivitas fotokatalitik dapat ditingkatkan dengan cara memodifikasi material semikonduktor dengan logam melalui proses doping (Chandekar k., 2020; Schumann dkk., 2015).

Doping merupakan penambahan logam ke dalam material semikonduktor (Abbad dkk., 2015). Doping logam berfungsi sebagai perekayasa energi celah pita dan sebagai penjebak elektron yang dapat meningkatkan aktivitas fotokatalitik (Colon dkk., 2006). Logam yang berpotensi untuk digunakan sebagai doping adalah tembaga (Cu) dan perak (Ag). Jari-jari ion Cu^{2+} (0,73 Å) sangat dekat dengan Zn^{2+} (0,74 Å), sehingga Cu dapat dengan mudah tersubstitusi ke dalam kisi kristal ZnO (Meshram dkk., 2016) yang dapat menurunkan energi celah pita (Mittal dkk., 2014; Kuriakose dkk., 2015).

Logam Ag digunakan sebagai logam doping karena tidak mudah teroksidasi atau mempunyai potensial reduksi tinggi, sehingga logam tersebut dapat bertindak sebagai akseptor elektron. Menurut Hsu & Chang (2014) logam Ag tidak hanya meningkatkan penyerapan fotokatalis tetapi juga menyebabkan pergeseran energi celah pita. Katalis dengan energi celah pita yang diturunkan dapat mendegradasi zat warna dan aktif pada daerah sinar tampak (Ali dkk., 2018).

Beberapa penelitian tentang fotodegradasi zat warna di antaranya dilakukan oleh Ali dkk. (2018) dan Raganata & Aritonang (2019), yang menggunakan TiO_2 dan ZnO tanpa doping untuk degradasi zat warna

metilen biru (MB) dengan penyinaran 60 menit. Persentase degradasi kedua katalis berturut-turut adalah sebesar 30 dan 65,26%. Penelitian yang dilakukan oleh Hikmawati dkk. (2017) tentang fotodegradasi zat warna titan kuning dengan menggunakan TiO_2 doping Ti menunjukkan persentase degradasi sebesar 43% untuk konsentrasi zat warna 0,5 ppm. Penelitian yang dilakukan oleh Türkyılmaz dkk. (2017) menggunakan katalis Ag/ZnO; Ni/ZnO; Fe/ZnO; Mn/ZnO untuk degradasi zat warna tartrazin 25 ppm. Persentase degradasi oleh katalis tersebut berturut-turut adalah 99% (90 menit); 99% (120 menit); 96,5% (180 menit); 98,8% (240 menit). Beberapa penelitian sebelumnya menunjukkan bahwa fotokatalis yang menggunakan doping lebih efektif dibandingkan tanpa doping.

Doping logam dapat dilakukan dengan menggunakan beberapa metode diantaranya metode presipitasi (Barve dkk., 2015; Pal dkk., 2018), sol-gel (Ali dkk., 2018), kopresipitasi (Akrami & Niazi, 2016; Mittal dkk., 2014), dan metode impregnasi (Dewi dkk., 2016). Metode impregnasi merupakan metode preparasi katalis dengan mengadsorpsi garam (prekursor) yang memiliki komponen aktif logam dari garam prekursor ke material semikonduktor (Dewi dkk., 2016; Janczyk dkk., 2006). Metode impregnasi efektif digunakan dalam preparasi katalis karena proses sintesisnya mudah (Munnik dkk., 2015), kapasitas logam yang masuk ke dalam padatan pendukung dapat diatur dan sisi aktif logam akan berdifusi dengan baik selama proses sintesis (Savitri dkk., 2016).

Berdasarkan yang telah disajikan sebelumnya, fotodegradasi zat warna tekstil TK dan FM dilakukan dengan menggunakan katalis Cu/ZnO dan Ag/TiO₂. Katalis tersebut diharapkan dapat mempercepat proses degradasi zat warna karena dilakukan doping logam Cu pada ZnO dan logam Ag pada TiO₂ sehingga limbah zat warna dapat menjadi senyawa yang ramah lingkungan. Pada penelitian ini, optimasi bobot, waktu kontak, dan konsentrasi dipelajari untuk mengetahui kemampuan katalis Cu/ZnO dan Ag/TiO₂ untuk fotodegradasi zat warna TK dan FM.

B. Rumusan Masalah

Rumusan masalah dalam penelitian ini adalah sebagai berikut:

1. bagaimana karakteristik katalis Cu/ZnO dan Ag/TiO₂ menggunakan FTIR, XRD, SEM, dan UV-Vis DRS ?
2. bagaimana pengaruh bobot katalis Cu/ZnO dan Ag/TiO₂ dan waktu kontak untuk mendegradasi zat warna TK dan FM?
3. bagaimana pengaruh konsentrasi optimum zat warna TK dan FM yang mampu didegradasi oleh katalis Cu/ZnO dan Ag/TiO₂?
4. berapa % degradasi zat warna TK dan FM yang didegradasi menggunakan katalis Cu/ZnO dan Ag/TiO₂?
5. bagaimana efektivitas katalis Cu/ZnO dan Ag/TiO₂ dalam fotodegradasi zat warna TK dan FM?

C. Tujuan Penelitian

Tujuan dari penelitian ini adalah untuk :

1. melakukan karakterisasi katalis Cu/ZnO dan Ag/TiO₂ menggunakan FTIR, XRD, SEM, dan UV-Vis DRS ?
2. menganalisis pengaruh bobot katalis Cu/ZnO dan Ag/TiO₂ dan waktu kontak untuk mendegradasi zat warna TK dan FM?
3. menganalisis pengaruh konsentrasi optimum zat warna TK dan FM yang mampu didegradasi oleh katalis Cu/ZnO dan Ag/TiO₂?
4. menentukan % degradasi zat warna TK dan FM yang didegradasi menggunakan katalis Cu/ZnO dan Ag/TiO₂?
5. menganalisis efektivitas katalis Cu/ZnO dan Ag/TiO₂ dalam fotodegradasi zat warna TK dan FM?

D. Manfaat Penelitian

Penelitian ini diharapkan mampu memberikan informasi tentang kelayakan katalis Cu/ZnO dan Ag/TiO₂ dalam mendegradasi zat warna titan kuning dan fenol merah. Selain itu, sebagai sumber referensi bagi para peneliti selanjutnya untuk mengembangkan penelitian terkait.

BAB II

TINJAUAN PUSTAKA

A. Zat Warna

Zat warna adalah suatu senyawa organik tidak jenuh yang mengandung gugus kromofor dan gugus auksokrom. Gugus kromofor bertanggung jawab dalam menghasilkan warna, dan auksokrom yang melengkapi kromofor dan membuat molekul larut dalam air (Kausar dkk., 2018). Berdasarkan sumbernya, zat warna dapat dikelompokkan menjadi zat warna alami dan zat warna sintetis (Samanta & Agarwal, 2009). Zat warna alami berasal dari bahan alami seperti tumbuhan (Aberoumand, 2011), sedangkan zat warna sintetis berasal dari zat warna buatan yang diolah dari bahan kimia (Hassaan & Nemr, 2017).

Zat warna sintetis umumnya berupa senyawa azo dan turunannya yang merupakan gugus benzena dengan ikatan azo ($-N=N-$) (Benkhaya dkk., 2017; Harisha dkk., 2017). Zat warna sintetis banyak digunakan pada industri kertas, farmasi, cat, kulit, dan tekstil (Sakthivel dkk., 2003; Silveira dkk., 2009). Penggunaan zat warna sintetis pada industri tekstil dapat menghasilkan zat pencemar berupa limbah cair yang dapat berdampak buruk bagi lingkungan apabila tidak diolah terlebih dahulu sebelum dibuang ke lingkungan. Namun, banyak zat warna sulit dihilangkan seperti zat warna FM dan TK.

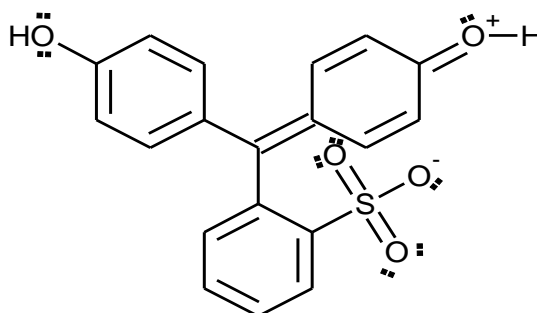
1. Fenol Merah (FM)

Zat warna FM merupakan zat warna yang larut dalam air (Kacus dkk., 2020) dengan kelarutan 0,77 g/L dan termasuk zat warna yang bersifat asam. Zat warna FM umumnya digunakan dalam industri tekstil untuk mewarnai serat wol karena warnanya cerah dan tidak mudah luntur saat dicuci (Benkhaya dkk., 2017). Zat warna FM bersifat karsinogenik dan dapat menghambat pertumbuhan sel epitel ginjal jika tubuh terkontaminasi melebihi ambang batas (Toback dkk., 2019). Karakteristik zat warna FM ditunjukkan pada Tabel 1 dan struktur kimia FM ditunjukkan pada Gambar 1.

Tabel 1. Karakteristik zat warna fenol merah

Nama umum	Fenol merah
Rumus Empiris	C ₁₉ H ₁₄ O ₅ S
Nama IUPAC	4-(3- <i>H</i> -2,1-benzoxathiol-4-phenol, S,S-dioxide
Kelas	Tripenilmetana
Warna	Merah
λ maks	435 nm
Massa molar	354,38 g/mol

(Mittal dkk., 2009; Ali, 2018 Kacus dkk., 2020)



Gambar 1. Struktur kimia fenol merah (Masoudian, 2018).

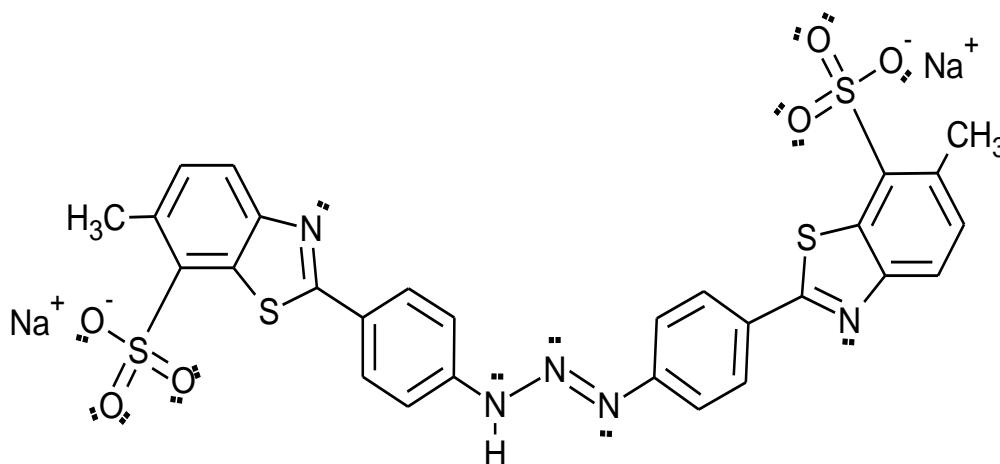
2. Titan Kuning (TK)

Titan kuning merupakan zat warna yang mudah larut dalam air (Akrami & Niazi, 2016; Vidya dkk., 2020). Zat warna TK bersifat basa dan termasuk senyawa aromatik heterosiklik (Narayanan dkk., 2015; Pal dkk., 2018). Zat warna TK digunakan dalam industri kulit, kertas, dan industri tekstil untuk mewarnai produk (Azazy dkk., 2019; Hiremath dkk., 2018; Vidya dkk., 2020). Karakteristik zat warna TK ditunjukkan pada Tabel 2 dan struktur kimia TK ditunjukkan pada Gambar 2.

Tabel 2. Karakteristik zat warna titan kuning

Nama umum	Titan kuning
Rumus Empiris	$C_{28}H_{19}N_5Na_2O_6S_4$
Nomor C.I.	19.540
Nama C.I.	Direct yellow 9
Kelas	Azo
Warna	Kuning
λ_{maks}	398-405 nm
Berat Molekul	695.720 g/mol

(Regulska dkk., 2013; Vidya dkk., 2020; Chowdhury dkk., 2020)

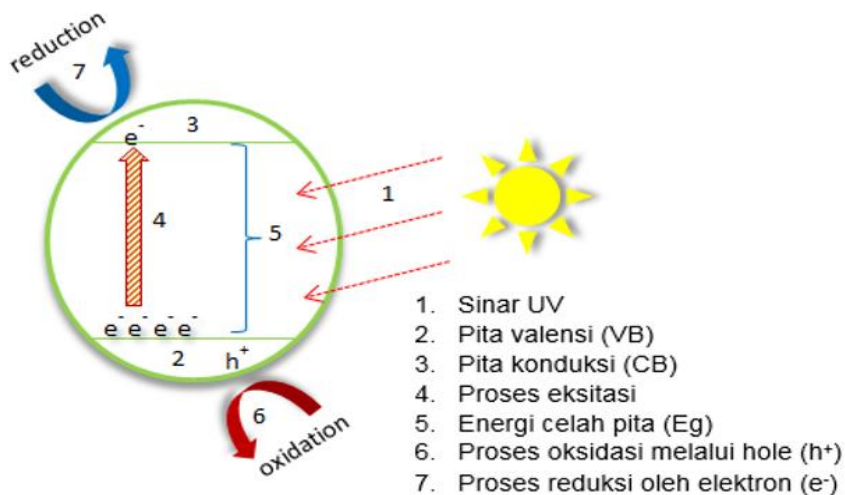


Gambar 2. Struktur kimia titan kuning (Azazy dkk., 2019).

Zat warna TK dalam industri tekstil digunakan untuk mewarnai wol dan nilon (Narayanan dkk., 2015). Proses pewarnaan wol dan nilon dilakukan dengan cara pencelupan sehingga akan menghasilkan limbah (Akrami & Niazi, 2016). Limbah TK yang tidak diolah sebelum dibuang ke lingkungan perairan dapat merusak ekosistem air dan berbahaya bagi kesehatan manusia (Hiremath dkk., 2018). Salah satu metode pengolahan limbah yaitu dengan cara fotodegradasi.

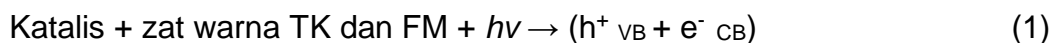
B. Fotodegradasi

Fotodegradasi yaitu suatu proses penguraian senyawa kimia menjadi molekul yang lebih sederhana dengan bantuan energi foton ($h\nu$) yang berasal dari sinar UV (Zhou dkk., 2021). Prinsip dari fotodegradasi yaitu jika semikonduktor disinari oleh cahaya dengan panjang gelombang antara 100-400 nm, maka elektron (e^-) tereksitasi dari pita valensi ke pita konduksi sehingga menghasilkan *hole* (h^+) (Abdullah dkk., 2017). Pita konduksi (CB) mendapat elektron dengan *reducibility* (kemampuan mereduksi), sedangkan pita valensi (VB) menghasilkan *hole* memiliki *oxidizability* (kemampuan mengoksidasi). Setelah elektron dan *hole* terpisah, sebagian elektron *hole* ini akan mengalami rekombinasi, sementara sebagian yang lain akan bertahan di permukaan semikonduktor dan mengalami proses reduksi dan oksidasi pada permukaan fotokatalis (Sood dkk., 2015). Mekanisme fotodegradasi dapat dilihat pada Gambar 3.



Gambar 3. Mekanisme fotodegradasi (Abdullah dkk., 2017).

Pembentukan *hole* dan elektron dapat dimanfaatkan dalam proses degradasi pada permukaan semikonduktor. Elektron atau *hole* dapat menghasilkan ion reaktif yang dapat dimanfaatkan dalam penguraian limbah. Elektron (e^-) akan berinteraksi dengan udara atau oksigen (O_2) kemudian membentuk radikal superoksida ($\bullet O_2^-$), sedangkan *hole* (h^+) berinteraksi dengan molekul air (H_2O) membentuk radikal hidroksil ($\bullet OH$) yang dapat menguraikan senyawa organik menjadi molekul-molekul yang sederhana (Akpan & Hameed, 2010; Aritonang dkk., 2018; Maddhinni dkk., 2006; Zong & Wang, 2014). Rangkaian reaksi fotodegradasi zat warna diberikan pada persamaan (1) - (5).



C. Faktor-Faktor yang Mempengaruhi Fotodegradasi

Fotodegradasi dapat dipengaruhi oleh beberapa faktor seperti luas permukaan katalis, energi celah pita, ukuran kristal, jenis dopan yang digunakan, intensitas cahaya, jumlah katalis, konsentrasi zat warna, dan waktu radiasi.

1. Luas permukaan

Luas permukaan merupakan faktor penting yang dapat mempengaruhi kinerja fotokatalis, karena semua peristiwa kimiawi pada awalnya terjadi di permukaan. Semakin luas permukaan maka semakin tinggi penyerapan zat warna (Kumar & Pandey, 2017).

2. Energi celah pita

Energi celah pita dapat mempengaruhi proses eksitasi elektron dari pita valensi ke pita konduksi. Semakin kecil energi celah pita maka akan semakin mudah terjadi eksitasi elektron sehingga dapat meningkatkan hasil fotodegradasi (Supriyanto & Holikin, 2007).

3. Ukuran kristal

Semakin kecil ukuran kristal maka semakin besar luas permukaan katalis. Semakin besar luas permukaan maka semakin efektif suatu material dalam mendegradasi limbah zat warna (Kormann dkk., 1988).

4. Jenis doping logam.

Doping logam dapat mempengaruhi aktivitas fotokatalitik dari semikonduktor. Penggunaan logam transisi sebagai dopan dapat meningkatkan sifat kemagnetan semikonduktor karena unsur-unsur

tersebut memiliki elektron tidak berpasangan, dan sehingga elektron dan *hole* yang dihasilkan akan semakin banyak (Bonanni, 2007; Saravanan dkk., 2015).

5. Intensitas cahaya dan waktu iradiasi

Intensitas cahaya dan waktu radiasi mempengaruhi proses degradasi zat warna (Gaya & Abdullah, 2008). Fotodegradasi meningkat dengan bertambahnya waktu radiasi pada reaksi fotokatalitik (Abbasi dkk., 2019).

6. Jumlah katalis

Degradasi zat warna dipengaruhi oleh jumlah katalis. Fotodegradasi zat warna meningkat dengan meningkatnya jumlah katalis yang digunakan. Peningkatan jumlah katalis akan meningkatkan jumlah sisi aktif pada permukaan fotokatalis sehingga menyebabkan peningkatan pembentukan radikal hidroksil ($\bullet\text{OH}$) yang dapat berperan untuk mendegradasi zat warna (Abbasi dkk., 2019; Coleman dkk., 2007).

7. Konsentrasi zat warna

Konsentrasi zat warna dapat mempengaruhi kinerja fotokatalis. Semakin tinggi konsentrasi zat warna maka persentase degradasi akan menurun (Mamun dkk., 2017). Konsentrasi zat warna yang meningkat akan menghasilkan zat organik lebih banyak yang teradsorpsi di permukaan semikonduktor sedangkan foton yang tersedia lebih sedikit untuk mencapai permukaan katalis dan karena itu lebih sedikit radikal hidroksil ($\bullet\text{OH}$) yang terbentuk sehingga dihasilkan persentase degradasi lebih sedikit (Azad & Gajanan, 2017).

D. Fotokatalis

Fotokatalis berasal dari dua kata yaitu “foto” berarti cahaya dan “katalis” berarti bahan yang digunakan untuk mempercepat suatu reaksi kimia. Fotokatalis adalah katalis yang dapat mempercepat reaksi kimia dengan bantuan sinar atau cahaya (Azad dkk., 2009). Katalis pada proses ini lebih khas disebut fotokatalis karena memiliki kemampuan menyerap foton, dan umumnya dimiliki oleh bahan-bahan semikonduktor (Linsebigler dkk., 1995).

Material fotokatalis yang baik bersifat *inert* secara kimiawi maupun biologi, serta dapat memanfaatkan sinar UV dan tampak (Modwi dkk., 2017; Nguyen dkk., 2014; Ong dkk., 2018; Weldegebrieal, 2020; Zhang dkk., 2015). Fotokatalis dalam reaksinya melibatkan pasangan elektron-*hole* (e^- dan h^+). Fotokatalis memanfaatkan cahaya untuk mengaktifkan katalis yang kemudian bereaksi dengan senyawa kimia yang berada di dekat ataupun di permukaan katalis (Riyani dkk., 2012). Cahaya yang digunakan harus lebih besar dari energi celah pita material semikonduktor. Hal ini bertujuan agar material dapat menghasilkan elektron dan *hole* yang dapat mendegradasi senyawa-senyawa organik menjadi senyawa yang lebih sederhana (Chong dkk., 2010).

Fotokatalis semikonduktor banyak menarik perhatian pada pengolahan limbah zat warna dalam beberapa dekade ini. Material fotokatalis dapat menghasilkan pasangan elektron pada pita konduksi dan *hole* pada pita valensi sehingga akan menyebabkan reaksi reduksi oksidasi

dan menghasilkan radikal hidroksil ($\bullet\text{OH}$). Radikal hidroksil ($\bullet\text{OH}$) merupakan sumber oksidator kuat karena memiliki potensial oksidasi paling tinggi yaitu 2,8 V. Radikal hidroksil ($\bullet\text{OH}$) yang bereaksi dengan limbah zat warna dapat terurai menjadi senyawa yang lebih sederhana dan ramah lingkungan (Akpan & Hameed, 2010; Aritonang dkk., 2018). Penguraian limbah zat warna menjadi senyawa yang lebih sederhana diakibatkan oleh peranan fotokatalis itu sendiri yang dapat mengurai rantai karbon pada limbah zat warna untuk menghasilkan radikal hidroksil ($\bullet\text{OH}$) yang dapat secara aktif memutus rantai karbon (Lee dkk., 2014).

Fotokatalis diklasifikasikan menjadi dua kategori, yaitu katalis homogen dan heterogen.

1. Katalis Homogen

Katalis homogen memiliki fasa reaktan dan produk yang sama sehingga proses pemisahannya sulit. Fotokatalis homogen terjadi dengan bantuan oksidator seperti ozon (O_3) dan hidrogen peroksida (H_2O_2). Katalis homogen diketahui mempunyai kelemahan yaitu material bersifat korosif dan dalam proses sintesis katalis dibutuhkan dalam jumlah yang banyak (Nagarkar dkk., 2017).

2. Katalis Heterogen

Katalis heterogen adalah katalis yang mempunyai fasa yang berbeda antara reaktan dan produk. Katalis heterogen umumnya berupa bahan semikonduktor yang berbentuk serbuk. Semikonduktor yang biasa

digunakan seperti ZnO dan TiO₂ (Aritonang dkk., 2018; Ong dkk., 2018). Reaksi pada katalis heterogen dapat berlangsung dengan bantuan cahaya matahari dan sinar UV (Riyani dkk., 2012). Saat ini, banyak proses produksi pada industri menggunakan katalis heterogen karena ramah lingkungan dan tidak bersifat korosif (Nguyen dkk., 2014). Selain itu, katalis heterogen juga dapat meningkatkan kemurnian dari produk karena tidak mengalami reaksi samping (Nagarkar dkk., 2017).

E. Semikonduktor Oksida Logam

Semikonduktor adalah suatu material yang mempunyai sifat diantara isolator dan konduktor (Linsebigler dkk., 1995). Semikonduktor memiliki energi celah pita antara 0,5-4 eV, sedangkan isolator memiliki energi celah pita di atas 4 eV, dan konduktor memiliki energi celah pita di bawah 0,5 eV (Ramirez dkk., 2015). Semikonduktor dapat digunakan sebagai material fotokatalis karena material memiliki daerah energi yang kosong yang disebut energi celah pita yang terletak di antara pita konduksi dan pita valensi (Linsebigler dkk., 1995; Scanlon dkk., 2013). Energi celah pita adalah energi yang diperlukan suatu elektron untuk melakukan eksitasi dari pita valensi menuju pita konduksi, semakin lebar energi celah pita yang dihasilkan maka semakin besar energi yang dibutuhkan. Material semikonduktor yang dapat digunakan sebagai fotokatalis yaitu TiO₂ dan ZnO.

1. Titanium Dioksida (TiO₂)

Titanium dioksida (TiO₂) merupakan padatan berwarna putih dengan berat molekul 79,90 g/mol dengan titik lebur 1885 °C. Senyawa TiO₂ tidak larut dalam air, asam klorida, dan asam nitrat, tetapi larut dalam asam sulfat pekat dan asam fluorida (Nguyen dkk., 2020).

Semikonduktor TiO₂ tidak bersifat toksik, tahan terhadap temperatur tinggi, dan bersifat *inert* secara kimia maupun biologi (Gratzel, 2003; Janczyk dkk., 2006; Misriyani dkk., 2017). Aktivitas fotokatalitik dari material TiO₂ dipengaruhi oleh beberapa faktor, antara lain struktur kristal, kristalinitas, dan ukuran kristal (Azad & Gajanan, 2017). Material TiO₂ memiliki tiga struktur kristal yaitu *anatase*, *rutil*, dan *brookit* (Carp dkk., 2004).

a. *Anatase*

Struktur kristal *anatase* merupakan fase kristal yang berbentuk tetragonal cenderung piramidal. Kristal *anatase* memiliki aktivitas yang paling tinggi dibandingkan *rutil* dan *brookit* karena pada fase *anatase*, TiO₂ memiliki luas permukaan yang lebih besar dan ukuran yang lebih kecil dibanding *rutil* (Peng dkk., 2005; Barakat & Kumar, 2016). Proses eksitasi elektron dari pita valensi ke pita konduksi pada struktur *anatase* dapat dengan mudah terjadi apabila kristal ini disinari cahaya dengan energi yang lebih besar dari energi celah pitanya (Mo & Ching, 1995 ; Barakat & Kumar, 2016). Kristal TiO₂ *anatase* mulai terbentuk pada suhu kalsinasi 120-500°C

(Carp dkk., 2004). Transisi perubahan fase *anatase* ke fase *rutil* terjadi pada suhu 600-700°C (Avci dkk., 2009).

b. *Rutil*

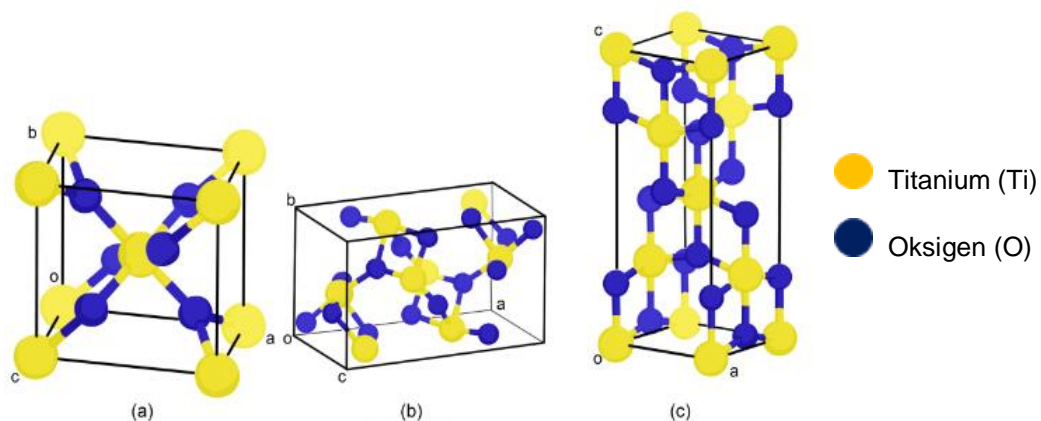
Rutil merupakan kristal yang berbentuk tetragonal, memiliki energi celah pita 3,0 eV, dan ukuran kristal lebih dari 40 nm (Barakat & Kumar, 2016). Kristal *rutil* mulai terbentuk pada suhu 700°C (Zhu dkk., 2005).

c. *Brookite*

Struktur *brookite* merupakan bentuk kristal yang tidak stabil sehingga jarang digunakan dalam proses fotokatalitik (Narayan, 2012; Barakat & Kumar, 2016). *Brookite* stabil pada ukuran kristal 4,9 nm-30 nm (Zhu dkk., 2005).

Perbedaan dari ketiga struktur TiO₂ dapat dipengaruhi oleh temperatur pada proses kalsinasi, pH larutan, waktu reaksi (lama pengadukan), dan banyaknya air yang digunakan (Wang dkk., 2007).

Struktur kristal TiO₂ ditunjukkan pada Gambar 4.



Gambar 4. Struktur kristal TiO₂ (a) *rutile*, (b) *brookite*, dan (c) *anatase* (Byrne dkk., 2019).

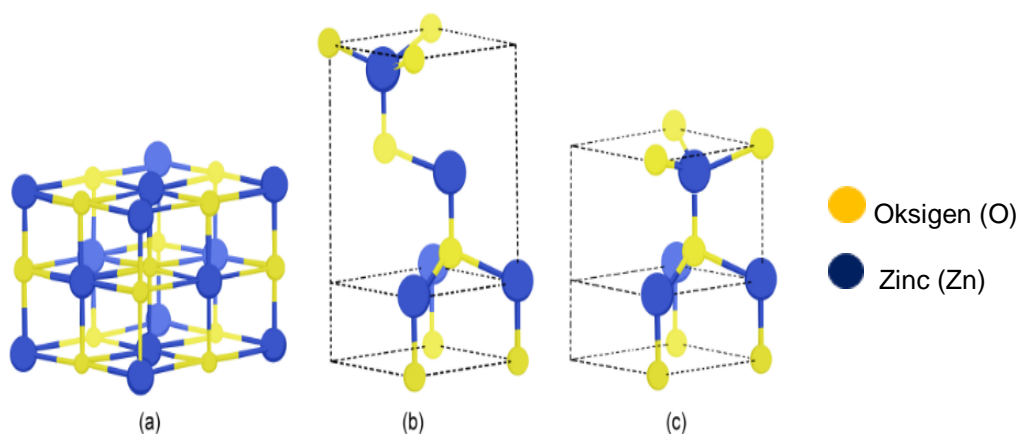
2. Seng Oksida (ZnO)

Seng oksida adalah semikonduktor tipe-n yang sifatnya hampir mirip dengan TiO_2 (Fenoll dkk., 2011). Semikonduktor ZnO digunakan sebagai katalis karena sifatnya ramah lingkungan dan biaya yang relatif murah sehingga dapat digunakan dalam pengolahan limbah zat warna (Cheng dkk., 2017; Nguyen dkk., 2014; Ong dkk., 2018). Karakteristik ZnO ditunjukkan pada Tabel 3.

Tabel 3. Karakteristik ZnO

Rumus molekul	ZnO
Massa molar	81.408 g/mol
Warna	Padatan putih
Bau	Tidak berbau
Kepadatan	5.606 g/cm ³
Titik didih	2360 °C
Titik lebur	1975 °C
<i>Band gap</i>	3.3 eV
Indeks bias	2.0041
Energi ikatan	60 meV

(Chandekar dkk., 2020; Kumaresan dkk., 2017; Weldegebrerial, 2020).



Gambar 5. Struktur kristal ZnO (a) *rocksalt*, (b) *zinc blende*, dan (c) *wurtzite* (Ong dkk., 2018).

Seng oksida dapat mengkristal menjadi tiga jenis struktur kristal, yaitu *rocksalt*, *zincite* atau *zinc blende*, dan *wurtzite* (Ong dkk., 2018) yang ditunjukkan pada Gambar 5. Kristal *wurtzite* memiliki bentuk heksagonal dan stabil pada suhu ruang sehingga banyak digunakan untuk fotokatalis. Struktur *zinc blende* hanya stabil jika ditumbuhkan pada medium yang memiliki struktur kubik, sedangkan struktur *rocksalt* kubik sangat jarang ditemukan kecuali pada tekanan sekitar 10 *Gigapascal* (GPa) (Chandekar dkk., 2020).

F. Metode Sintesis Katalis

Sintesis katalis dapat dilakukan dengan beberapa metode seperti metode sol-gel, hidrotermal, dan metode impregnasi.

1. Metode Sol-gel

Metode sol-gel dikenal sebagai salah satu metode sintesis nanopartikel yang cukup sederhana. Keuntungan metode sol-gel antara lain molekul yang bercampur lebih homogen, menggunakan suhu rendah, dan menghasilkan partikel berukuran nano. Namun, metode ini memiliki kelemahan dari teknik sol-gel yakni biayanya mahal dan membutuhkan waktu yang lama (Ismael, 2020).

2. Metode Hidrotermal

Metode hidrotermal adalah suatu metode sintesis yang menggunakan suhu tinggi. Metode ini memiliki kelebihan yaitu dapat mengurangi penggumpalan (aglomerasi) partikel, menghasilkan ukuran

kristal yang relatif seragam dan dapat menghasilkan kristal yang homogen, tetapi metode ini juga memiliki kelemahan yaitu biaya mahal dan sulit mengontrol stoikiometri larutan (Bharti, 2016).

3. Metode Impregnasi

Impregnasi merupakan proses penjenjuran suatu zat tertentu secara total. Metode impregnasi dapat digunakan dalam preparasi katalis dengan cara mengadsorpsi garam (prekursor) yang memiliki komponen aktif logam dari larutan ke material penyangga (Dewi dkk., 2016; Janczyk dkk., 2006). Metode impregnasi dibedakan menjadi dua yaitu impregnasi kering dan impregnasi basah (Riyani dkk., 2012).

Metode impregnasi basah merupakan metode yang paling sederhana dan proses sintesisnya tidak membutuhkan waktu yang lama sehingga digunakan dalam preparasi katalis (Savitri dkk., 2016). Metode impregnasi basah dapat menghasilkan distribusi fasa aktif pada bagian luar penyangga. Distribusi ini berfungsi untuk mengurangi penetrasi reaktan ke dalam katalis sehingga dapat meningkatkan aktivitas katalis (Dewi dkk., 2016; Sathishkumar dkk., 2011).

G. Modifikasi Fotokatalis dengan Doping Logam Transisi

Doping adalah proses memasukkan atom lain (dopan) ke dalam material semikonduktor (Abbad dkk., 2015). Doping merupakan salah satu metode yang dapat digunakan untuk meningkatkan kinerja dari katalis. Doping dengan logam dapat memperkecil celah pita (Yan dkk., 2017), dan dapat mengurangi efek rekombinasi elektron dan *hole* (Bharat dkk., 2019)

dengan membawanya ke permukaan partikel TiO_2 dan ZnO (Mittal dkk., 2014). Logam yang terbukti mampu meningkatkan aktivitas fotokatalis yaitu Cu, Ni, Mn, Fe, dan Ag (Türkyılmaz dkk., 2017; Colon dkk., 2006; Wang dkk., 2005). Perbedaan jenis dopan dapat mempengaruhi perubahan energi celah pita (Shahpal dkk., 2017).

1. Seng oksida (ZnO) doping Logam Tembaga (Cu)

Upaya untuk meningkatkan aktivitas semikonduktor ZnO adalah dengan doping logam. Fungsi dopan sebagai penjebak elektron sehingga dapat meningkatkan aktivitas fotokatalis. Logam Cu dianggap sebagai salah satu logam yang efektif untuk meningkatkan aktivitas fotokatalis (Colon dkk., 2006). Doping logam Cu dapat menghambat rekombinasi elektron sehingga dihasilkan radikal hidroksil ($\bullet\text{OH}$) yang berpotensi mendegradasi zat warna (Türkyılmaz dkk., 2017). Logam Cu bertindak sebagai akseptor yang dapat mempengaruhi sifat struktural pada ZnO (Bai & Zhang, 2016).

2. Titanium Dioksida (TiO_2) doping Logam Perak (Ag)

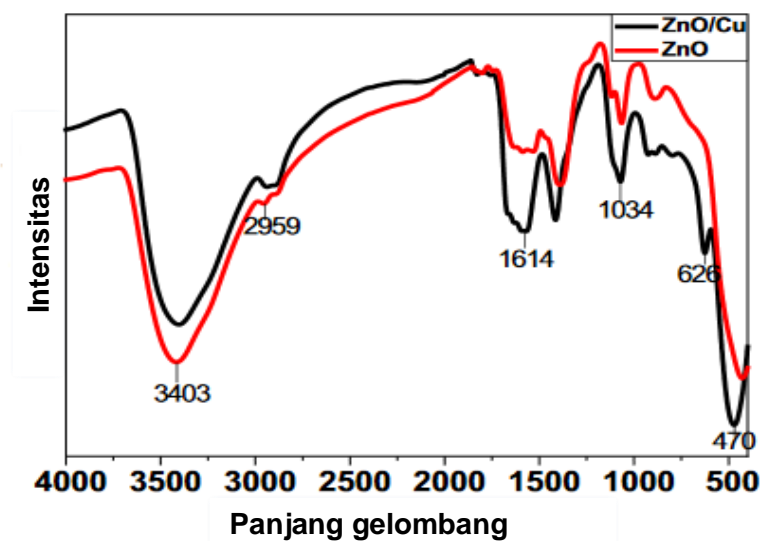
Semikonduktor TiO_2 yang didoping Ag baru-baru ini telah dikembangkan untuk dipelajari pengaruhnya terhadap peningkatan kinerja katalis. Semikonduktor TiO_2 yang didoping Ag terjadi perubahan warna serbuk TiO_2 dari putih menjadi merah muda pucat. Warna merah pucat ini berasal dari resonansi permukaan plasmon Ag (Reddy, 2018). Kehadiran Ag pada TiO_2 dapat meningkatkan aktivitas fotokatalitik (Sahoo dkk., 2005), dan dapat mengurangi energi celah pita (Barakat & Kumar, 2016).

H. Karakterisasi Katalis Cu/ZnO dan Ag/TiO₂

Karakterisasi katalis Cu/ZnO dan Ag/TiO₂ dapat dilakukan dengan beberapa pengujian instrumen seperti *Fourier Transform Infrared Spectroscopy* (FTIR), *X-Ray Diffraction* (XRD), *UV-Visible Diffuse Reflectance Spectroscopic* (UV-Vis DRS), dan *Scanning Electron Microscope* (SEM):

1. *Fourier-Transform Infrared Spectroscopy* (FTIR)

Analisis dengan spektrofotometer FTIR bertujuan untuk mengetahui gugus fungsi dan jenis ikatan yang terbentuk pada senyawa berdasarkan nilai panjang gelombang dan bilangan gelombangnya dari suatu sampel. Oksida logam umumnya memberi pita serapan di bawah 1000 cm⁻¹ yang berasal dari vibrasi antar atom (Kumar & Rani, 2013).



Gambar 6. Spektrum FTIR ZnO dan Cu/ZnO (Elkamel dkk., 2019).

Elkamel dkk.(2019), mensintesis semikonduktor ZnO yang didoping dengan Cu. Spektrum FTIR dari material ditunjukkan pada Gambar 6. Spektrum FTIR menunjukkan serapan pada 3400 cm^{-1} yang disebabkan oleh molekul air yang teradsorpsi (Parra & Haque, 2014). Pita serapan pada 470 cm^{-1} berhubungan regangan Zn-O (Janaki dkk., 2015). Munculnya pita serapan pada 628 cm^{-1} dikaitkan dengan vibrasi tekuk Cu-O yang menandakan keberadaan tembaga (Shanmugam & Jeyaperumal, 2017).

Wang dkk. (2016), mensintesis material Ag/TiO₂ dengan menggabungkan teknologi elektrospinning dan proses solvotermal. Hasil FTIR menghasilkan puncak serapan yang luas pada daerah 3405 cm^{-1} dan 2350 cm^{-1} yang dikaitkan dengan vibrasi -OH dari molekul air yang terdapat di udara (Ali dkk., 2018). Puncak serapan pada kisaran $500\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$ dapat dikaitkan dengan vibrasi khas Ti-O-Ti (Lei dkk., 2014).

2. X-Ray Diffraction (XRD).

Difraksi sinar-X (XRD) digunakan untuk menganalisis fasa kristalin dalam struktur material dengan menentukan ukuran kristal. Alat XRD dapat memberikan informasi seperti ukuran kristal, struktur kristal, dan derajat kristalinitas. Berdasarkan penelitian yang dilakukan oleh Elkamel dkk. (2019) tentang sintesis katalis ZnO yang didoping Cu, karakterisasi dengan XRD menghasilkan puncak difraksi dengan indeks Miller (100); (002); (101), (102), (110), (103), (200), dan (112) yang menunjukkan struktur *wurtzite* heksagonal (ICDD No. 36-1451). Struktur *wurtzite* diperoleh pada puncak difraksi dengan indeks Miller (002) dan (100). Dopan Cu pada ZnO

menyebabkan terjadinya penurunan ukuran kisi kristal yang disebabkan oleh substitusi Zn^{2+} oleh Cu^{2+} . Kisi kristal ZnO tanpa doping yaitu $a = 3,249 \text{ \AA}$ dan $c = 5,208 \text{ \AA}$, sedangkan kisi kristal pada ZnO setelah didoping Cu yaitu $a = 3,241 \text{ \AA}$ dan $c = 5,193 \text{ \AA}$.

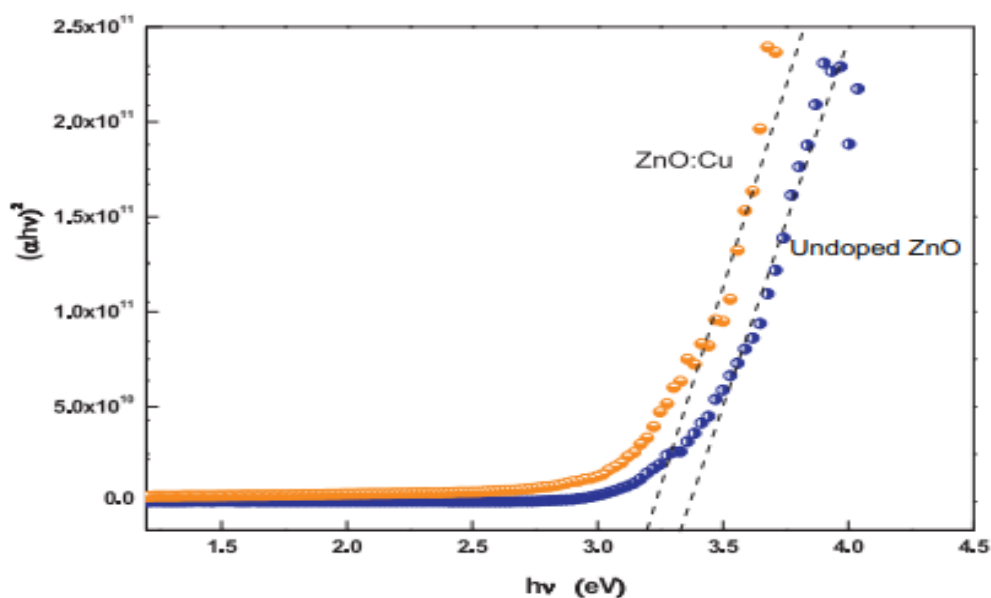
Lei dkk. (2014) melakukan penelitian mengenai pengaruh suhu kalsinasi sampel Ag/TiO₂ dengan analisis XRD $2\theta = 5-90^\circ$. Sampel Ag/TiO₂ menunjukkan puncak yang sesuai dengan fase *anatase* yang memiliki puncak difraksi dengan indeks Miller $25,325^\circ$ [101]; $37,841^\circ$ [004]; $48,074^\circ$ [200]; $53,952^\circ$ [105]; $55,106^\circ$ [211]; $62,750^\circ$ [204]; $68,842^\circ$ [116]; $70,346^\circ$ [220]; $75,129^\circ$ [215]; dan $83,232^\circ$ [312]. Fase kristal merupakan faktor penting dalam aktivitas fotokatalitik TiO₂, dimana fase *anatase* dianggap sebagai bentuk TiO₂ yang efektif digunakan dalam fotokatalis, sedangkan fase TiO₂ *rutile* dan *brookite* kurang efektif karena memiliki luas permukaan yang kecil.

3. UV-Visible Diffuse Reflectance Spectroscopic (UV-Vis DRS).

Spektrofotometer UV-Vis DRS digunakan untuk mengetahui besarnya *band gap* pada material semikonduktor. *Band gap* merupakan celah antara pita valensi dengan pita konduksi. Nilai *band gap* pada semikonduktor sangat penting karena berpengaruh terhadap kinerja semikonduktor dalam mengalirkan elektron dan *hole* (Elkamel dkk., 2019).

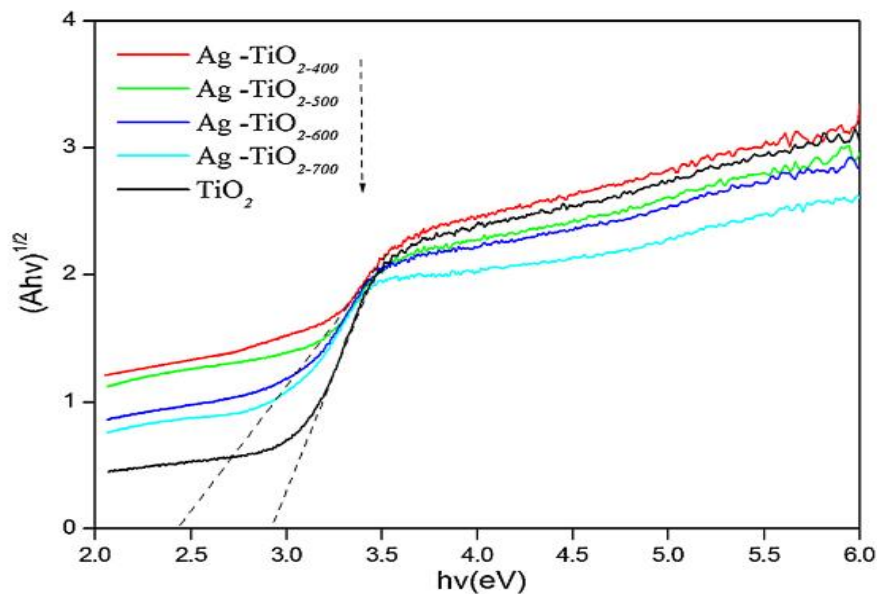
Reddy dkk. (2011) mengkarakterisasi ZnO dan ZnO doping Cu menggunakan UV-Vis DRS. Hasil penelitian membandingkan nilai *band*

gap dari ZnO dan ZnO yang didoping dengan logam Cu ditunjukkan pada Gambar 7. Hasil sintesis ZnO doping Cu dengan metode sol-gel mendapatkan nilai energi *band gap* dari ZnO yaitu 3,28 eV setelah ZnO didoping Cu menyebabkan celah pita menurun menjadi 3,24 eV. Pergeseran energi *band gap* dari nilai yang tinggi ke nilai yang lebih rendah mendukung pernyataan terjadinya substitusi ion Zn^{2+} oleh ion Cu^{2+} pada kisi ZnO.



Gambar 7. Nilai energi celah pita ZnO dan ZnO doping Cu (Reddy dkk., 2011).

Lei dkk. (2014), melakukan penelitian tentang penggabungan Ag ke dalam kisi TiO_2 menghasilkan pengurangan energi celah pita. Perubahan energi celah pita pada Ag/TiO_2 dapat dilihat pada Gambar 8. Estimasi energi celah pita diperoleh dari spektrum UV-Vis DRS $Ag-TiO_2$ dan TiO_2 , celah pita sekitar 2,98 eV untuk sampel TiO_2 murni, yang sangat dekat dengan TiO_2 komersial P25 (3-3,32 eV).

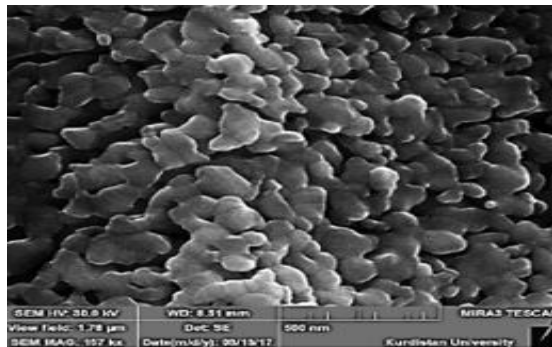


Gambar 8. Penentuan energi celah pita pada sampel Ag-TiO₂ (Lei dkk., 2014).

Energi celah pita masing-masing untuk Ag-TiO₂ suhu 400, Ag-TiO₂ suhu 500, dan Ag-TiO₂ suhu 600 yaitu 2,45; 2,51; dan 2,54 eV. Pengurangan energi celah pita maksimum adalah 0,53 eV untuk Ag-TiO₂ suhu 400. Energi celah pita < 3 eV sesuai dengan penyerapan cahaya tampak. Jadi, doping Ag menyebabkan pergeseran absorpsi di daerah cahaya tampak dan Ag-TiO₂ suhu 400 yang paling bagus penyerapannya (Lei dkk., 2014).

4. Scanning Electron Microscope (SEM)

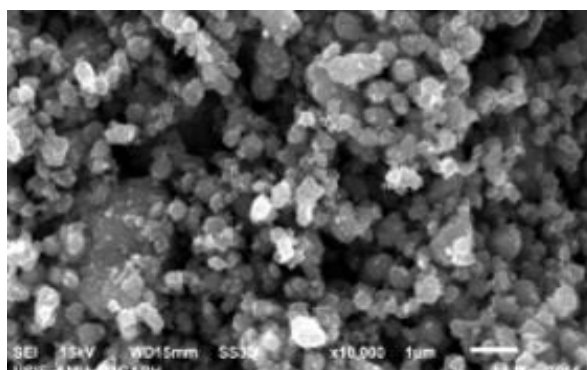
Analisis SEM digunakan untuk menentukan morfologi permukaan pada sampel. Berdasarkan penelitian yang dilakukan oleh Ebrahimi dkk. (2019) tentang efek doping ZnO dengan Cu menggunakan metode solvotermal dihasilkan morfologi seperti pada Gambar 9.



Gambar 9. SEM Cu/ZnO (Ebrahimi dkk., 2019).

ZnO yang didoping Cu menunjukkan adhesi antar partikel. Ukuran kristal Cu/ZnO yang didoping lebih kecil daripada ZnO yang tidak didoping. Hasil EDX Cu doping ZnO meningkat secara signifikan dari 0 menjadi 3,72 (wt%) yang menunjukkan logam Cu telah terdistribusi kedalam kisi ZnO (Ebrahimi dkk., 2019)

Ali dkk.,(2018). melakukan penelitian tentang peningkatan aktivitas fotokatalitik dan antibakteri dari TiO_2 yang didoping Ag di bawah cahaya tampak. Hasil SEM menunjukkan katalis yang disintesis berbentuk bola dengan agresi kecil. Semikonduktor TiO_2 yang didoping Ag terdiri atas ukuran kristal yang lebih kecil dari pada TiO_2 murni seperti yang ditunjukkan pada Gambar 10.



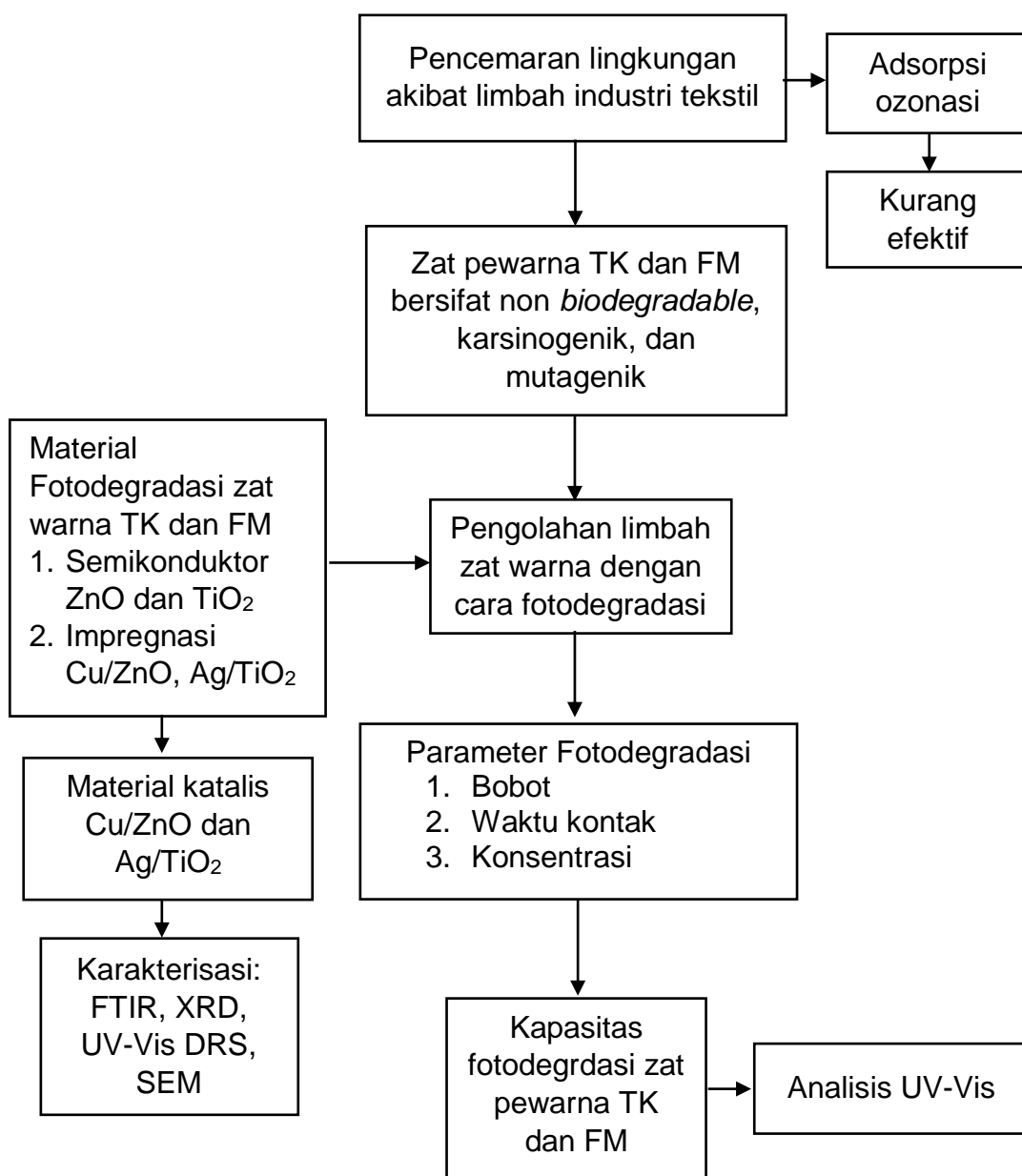
Gambar 10. SEM TiO_2 doping Ag (Ali dkk., 2018).

I. Kerangka Pikir

Industri tekstil mempunyai pengaruh besar terhadap lingkungan karena menghasilkan limbah cair yang menyebabkan pencemaran. Limbah cair yang dikeluarkan oleh industri tekstil mengandung berbagai zat warna yang memiliki efek toksik terhadap manusia. Limbah zat warna dari industri tekstil seperti TK dan FM menjadi perhatian tersendiri karena zat warna mempunyai struktur aromatik sehingga sulit terdegradasi secara alami dan menyebabkan pencemaran lingkungan. Oleh karena itu, suatu upaya perlu dilakukan untuk mengurangi zat warna tersebut agar aman saat dibuang ke dalam sistem perairan. Saat ini, banyak metode pengolahan limbah zat warna tekstil telah dilakukan antara lain adsorpsi, oksidasi elektrokimia, dan ozonasi. Namun, teknik ini kurang efektif karena menghasilkan limbah sekunder. Untuk mengatasi kelemahan dari pengolahan limbah yang telah dilakukan, maka sebagai alternatif dikembangkan metode fotodegradasi yang dapat dilakukan dengan memanfaatkan sinar UV dan material katalis.

Fotodegradasi merupakan salah satu pengolahan limbah zat warna tekstil dimana dalam metode ini, zat warna organik akan terurai menjadi senyawa yang lebih sederhana dengan bantuan sinar (foton) dan dipercepat reaksinya dengan menggunakan katalis. Paduan material ZnO-Cu dan TiO₂-Ag dengan metode impregnasi menghasilkan komposit semikonduktor oksida logam yang dapat digunakan sebagai katalis untuk mendegradasi limbah zat warna tekstil.

Pada penelitian ini, katalis Cu/ZnO dan Ag/TiO₂ hasil sintesis akan digunakan untuk fotodegradasi zat warna TK dan FM. Uji fotodegradasi dilakukan dengan parameter bobot katalis, waktu kontak, dan konsentrasi terhadap zat warna TK dan FM. Skema kerangka pikir penelitian disajikan pada Gambar 11.



Gambar 11. Kerangka pikir penelitian

I. Hipotesis

Hipotesis pada penelitian ini adalah :

1. katalis Cu/ZnO dan Ag/TiO₂ memiliki karakteristik yang baik dan sesuai dalam proses fotodegradasi zat warna TK dan FM
2. bobot dan waktu kontak katalis Cu/ZnO dan Ag/TiO₂ berpengaruh terhadap fotodegradasi zat warna TK dan FM
3. konsentrasi optimum zat warna TK dan FM mampu didegradasi oleh katalis Cu/ZnO dan Ag/TiO₂
4. katalis Cu/ZnO dan Ag/TiO₂ mampu mendegradasi zat warna TK dan FM
5. katalis Cu/ZnO dan Ag/TiO₂ memiliki aktivitas fotokatalitik yang tinggi terhadap fotodegradasi zat warna TK dan FM