TESIS

SINTESIS NANOPARTIKEL ZnO/Ag PADA RUANG TEMPERATUR MENGGUNAKAN TEKNIK PULSED LASER ABLATION IN LIQUID (PLAL) UNTUK DEGRADASI ZAT WARNA LIMBAH TEKSTIL INDUSTRI

Disusun dan diajukan oleh

ROSMILASARI

H032191004



PROGRAM STUDI MAGISTER FISIKA DEPARTEMEN FISIKA FAKULTAS MATEMATIKA DAN ILMU PENGETAHUAN ALAM UNIVERSITAS HASANUDDIN MAKASSAR

2022

SINTESIS NANOPARTIKEL ZnO/Ag PADA RUANG TEMPERATUR MENGGUNAKAN TEKNIK PULSED LASER ABLATION IN LIQUID (PLAL) UNTUK DEGRADASI ZAT WARNA LIMBAH TEKSTIL INDUSTRI

TESIS

Diajukan Sebagai Salah Satu Syarat

Memperoleh Gelar Magister Sains

pada Program Studi Magister Fisika Departemen Fisika

Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam

Universitas Hasanuddin

ROSMILASARI H032191004

PROGRAM STUDI MAGISTER FISIKA DEPARTEMEN FISIKA FAKULTAS MATEMATIKA DAN ILMU PENGETAHUAN ALAM UNIVERSITAS HASANUDDIN MAKASSAR

2022

LEMBAR PENGESAHAN TESIS

SINTESIS NANOPARTIKEL ZnO/Ag PADA RUANG TEMPERATUR MENGGUNAKAN TEKNIK PULSED LASER ABLASI IN LIQUID (PLAL) UNTUK DEGRADASI ZAT WARNA LIMBAH TEKSTIL INDUSTRI

Disusun dan diajukan oleh

ROSMILASARI H032191004

Telah dipertahankan di depan Panitia Ujian yang dibentuk dalam rangka penyelesaian studi program Magister Program Studi Fisika Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam Universitas Hasanuddin

Pada tanggal 29 Juli 2022

Dan dinyatakan telah memenuhi syarat kelulusan

Menyetujui,

Pembimbing Utama,

Prof. Dahlang Tahir, M.Si.

NIP. 19750907 200003 1 006

Pembimbing Pendamping,

<u>Dr. Nurfina Yudasari, M.Sc</u> NIP. 19870321 201012 2 003

Ketua Program Studi,

Dr. Ir. Bidayatul Armynah, MT. NIP. 19630830 18903 2 001 Dr. Ing. Amiruddin, M.Si.

ekan Fakultas,

JIP 19720515/199702 1 002

PERNYATAAN KEASLIAN

Yang bertanda tangan di bawah ini:

Nama

: Rosmilasari

NIM

: H032191004

Program Studi

: Fisika

Jenjang

: S2

Menyatakan dengan ini bahwa karya tulisan saya berjudul

SINTESIS NANOPARTIKEL ZnO/Ag PADA RUANG TEMPERATUR MENGGUNAKAN TEKNIK PULSED LASER ABLATION IN LIQUID (PLAL) UNTUK DEGRADASI ZAT WARNA LIMBAH TEKSTIL INDUSTRI

Adalah karya tulisan saya sendiri, bukan merupakan pengambil alihan tulisan atau pemikiran orang lain dan bahwa tesis yang saya tulis ini benar-benar merupakan hasil karya saya sendiri.

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

Makassar, 29 Juli 2022

lenyatakan,

Rosmilasari

JX580779430

Abstrak

Nanopartikel ZnO/Ag disintesis dengan menggunakan pulse laser ablation sebagai ablasi berbagai waktu dari penambahan Ag. Struktur, morfologi, optik, dan kinerja fotokatalitik diselidiki dengan menggunakan XRD, FESEM, Spektrometer UV-Vis. Peningkatan waktu ablasi, penurunan nilai band gap dan pergeseran puncak ke bilangan gelombang mayor disebabkan logam Zn diablasi menggunakan laser yang dikonfirmasi dengan Spektrometer UV-Vis. Kinerja fotokatalitik menggunakan pewarna tekstil sebagai polutan. Menurut penelitian ini, kinerja fotokatalitik menunjukkan peningkatan hasil untuk ZnO/Ag 5 yang diiradiasi di bawah cahaya tampak. Kinerja degradasi mencapai 84,33% di bawah cahaya tampak selama 8 jam waktu penyinaran. Hasil tersebut dikonfirmasi oleh data XRD bahwa intensitas spektrum XRD meningkat dengan penambahan nanopartikel Ag. Menambahkan nanopartikel Ag ke matriks ZnO dapat memainkan peran utama dalam memodifikasi permukaan ZnO. Nilai R2 mendekati 1 menunjukkan potensi tinggi untuk aplikasi fotokatalitik.

Kata kunci: nanopartikel ZnO/Ag, ablasi laser, kinerja fotokatalitik

Abstract

ZnO/Ag nanoparticles were synthesized using pulse laser ablation as ablation at various times of the addition of Ag. The structural, morphology, optical, and photocatalytic performance were investigated by using XRD, FESEM, UV-Vis Spectrometers. The enhancement of ablation time, the band gap value decreased and the peak was shifted to major wavenumber caused by the Zn metal being ablated by using the laser which was confirmed by using Spectrometers UV-Vis. The photocatalytic performance used textile dye as a pollutant. According in this study, the photocatalytic performance showed increasing of the result for ZnO/Ag 5 which is irradiation under visible light. The degradation performance reached 84.33% under visible light for 8 hours of irradiation time. That result was confirmed by XRD data that the intensity of the XRD spectrum increases with adding Ag nanoparticles. Adding Ag nanoparticles to the ZnO matrix could play the primary role in modifying the surface of ZnO. The value of R2 is close to 1 indicating a high potential for photocatalytic application.

Keywords: ZnO/Ag nanoparticles, laser ablation, photocatalytic performance

KATA PENGANTAR

Bismillahirahmanirahim, segala puji syukur penulis ucapkan atas kehadirat Allah SWT yang senantiasa melimpahkan rahmat dan karunia-Nya, sehingga penulis dapat menyelesaikan tesis dengan judul "Sintesis Nanopartikel Zno/Ag Pada Ruang Temperatur Menggunakan Teknik *Pulsed Laser Ablation In Liquid* (PLAL) Untuk Degradasi Zat Warna Limbah Tekstil Industri" sebagai salah satu persyaratan untuk menempuh gelar magister sains. Tak lupa pula salawat kepada junjungan Nabi besar Muhammad SAW dan para sahabat, yang telah memberikan petunjuk dan jalan yang terang kepada kita semua.

Dengan segenap, penulis ucapkan terimah kasih yang sebesar-besarnya kepada seluruh pihak yang secara langsung ikut serta dalam menyelesaikan tesis ini ataupun tidak langsung. Perjalanan Panjang telah penulis lalui mulai dari proses penelitian hingga perampungan penulisan tesis. Berbagai hambatan silih berganti berdatangan, namun dalam setiap doa, bimbingan, motivasi serta kehendak-Nyalah akan sangat berkenang dihati. Oleh karena itu, dengan penuh kerendahan hati, penulis menyampaikan terimah kasih kepada:

- 1. Kedua orang tua, ayahanda tercinta Ambros (Alm), ibunda tersayang Jumriah BT Kanna, mertua saya Herman Djafar, S.P, Nurmiasri, dan seluruh adik kandung Muh.Asqur, Anti, Pahap Malik dan seluruh keluarga besar penulis terimah kasih atas curahan kasih sayang dorongan do'a, motivasi, nasehat dan dukungan moril maupun materil selama penulis menempuh studi di Departemen Fisika, Universitas Hasanuddin.
- 2. Terkhusus kepada suami saya yang tersayang, **Ardian Annur**, yang selalu sabar dalam membimbing saya sebagai imam dalam keluarga kecil kita, yang multifungsi sebagai sahabat dan patner hidup tiada kata yang bisa kuungkapkan kecuali rasa terimah kasihku. Banyak hal yang sudah kita lalui dalam 1 tahun pernikahan ini, untuk dukungannya dan meluangkan waktunya untuk menemani penulis belajar yang membawa keceriaan disaat penulis stress dan selalu ada dalam keadaan susah maupun senang. Terimah kasih banyak.
- 3. Bapak **Prof. Dr. Dahlang Tahir, M.Si.**, sebagai pembimbing utama penulis

- dalam menyelesaikan penelitian ini, terimah kasih banyak atas arahan, nasehat, motivasi serta waktu yang diluangkan pada penulis sehingga dapat menyelesaikan penelitian.
- 4. Ibu **Dr.Nurfina Yudasari, M.Si.,** sebagai pembimbing pertama. Terimah kasih banyak atas semua arahan, bimbingan, ilmu, nasehat dan kepercayaan selama membimbing penulis dalam pembuatan dan pengolahan data serta penyusunan Tesis.
- 5. Ibu **Prof. Dr. Sri Suryani, DEA, Bapak Prof. Dr. Bualkar Abdullah M.Eng.Sc., dan Bapak Prof. Paulus Lobo Gareso**, M.Sc sebagai Tim penguji tesis fisika yang telah banyak memberikan masukan dan saran yang membangun untuk kesempurnaan tesis ini.
- 6. Seluruh Dosen Departemen Fisika yang telah memberikan dan mengajarkan ilmunya kepada penulis dan seluruh Pegawai dan Jajaran Staf FMIPA. Terimah kasih atas bantuannya yang sangat membantu penulis dalam mengurus administrasi selama ini.
- 7. Terkhusus untuk kak **Inayatul Mutmainna**, S.Si., M.Si, kak **Nurjannah S.Si**, M.Si, sebagai kakak dan ibu Lab Material. Terimah kasih banyak atas arahan, bimbingan, keceriaan, bantuan dan solusi yang selalu diberikan kepada penulis sampai dititik terkahir. Terimah kasih banyak.
- **8.** Terkhusus untuk **Roni Rahmat, S.Si.** Terimah kasih banyak karena telah banyak membantu untuk menyelesaikan tesis ini maupun jurnal, baik itu arahan, motivasi, dan selalu memberikan solusi.
- **9.** Terkhusus **Erwinda** yang seperti adik kandung sendiri walau tak sedarah. Terimah kasih banyak telah menemaniku, mendengarkan keluh kesahku, segala ocehanku, yang selalu kurepotkan dan mau meluangkan waktunya untuk penulis, dan terimah kasih banyak untuk *support systemnya*.
- 10. Seluruh S2 fisika terkhusus kak Inayah, kak Anna, Sultan, Angga, yang selalu memberi arahan bimbingan dalam pembuatan, pengolahan data dan penyususnan tesis.
- 11. Seluruh adik-adik S2 fisika terkhusus untuk Lorna, S.Si, Sasha Harkiah, SSi, Destalina, S.Si, Nurul Amaliah Humaerah, S.Si., M.Si. Nurul Awaliyah

Muhammad, S.Si., M.Si, Ainun Jariah, S.Si, M.Si yang selalu membawa

keceriaan ditengah-tengah tuntutan peneyelesaian tesis.

12. Seluruh adik-adik S1 fisika, terkhusus Andi Tessiwoja Ola, Nova, Ardi,

Herlina. Terimah kasih banyak atas keceriaannya.

13. Teman-teman seperjuangan Magister Fisika Angkatan 2019(1) terkhusus

Nadia Nurafiah, S.Si., M.Si, Muh.Rusli, S.Si., M.Si, Miftahuddin S.Si.,

M.Si, Elisabeth Clara Sampe Batu, S.Si., M.Si yang telah banyak

memberikan saran, motivasi dan semangat di Kampus Merah.

14. Semua pihak yang tidak dapat penulis sebutkan satu persatu, yang telah

memberikan kontribusi sehingga tesis ini dapat terselesaikan dengan baik.

Semoga karya tulis ini dapat bermanfaat bagi penulis dan para

pembacanya.serta penulis mengharapkan kritik dan saran kepada penulis

karena keterbatasab pengetahuan terutama berkaitan pengembangan

fotokatalis. Akhir kata, penulis mengucapkan terimah kasih banyak kepada

semua pihak yang telah membantu dan semoga Allah SWT melimpahkan

Kesehatan dan amal ibadah dan diberikan balasan terbaik. Aamiiiin.

Makassar, 29 Juli 2022

Rosmilasari

DAFTAR ISI

SAMPUL
HALAMAN JUDUL
HALAMAN PENGESAHANIII
PERNYATAAN KEASLIANIV
ABSTRAKV
ABSTRACTV
KATA PENGANTARVI
DAFTAR ISIix
DAFTAR GAMBARxi
DAFTAR TABELxiii
DAFTAR LAMPIRAN xiii
BAB I PENDAHULUAN
I.1 Latar belakang2
I.2 Rumusan Masalah2
I.3 Tujuan Umum2
BAB II TINJAUAN PUSTAKA
II.1 Nanopartikel
II.2 Zinc Oxide (ZnO)
II.3 Perak (Ag)
II.4 Metode Sintesis Nanopartikel
II.5 Fotokatalis
BAB III10
III.1 Waktu dan Tempat10

III.2 Alat dan Bahan	10
III.2.1 Alat	10
III.2.2 Bahan	10
III.3 Prosedur Penelitian	11
III.3.1 Preparasi Bahan	12
III.3.2 Pengenceran pewarna Tekstil	13
III.3.3 Uji Degradasi pewarna Tekstil	14
III.3.4 Pengambilan data dan Karakteris	sasi sampel15
III.3.4.1 Uji Spektrometer UV	15
III.3.4.2 Analisis XRD	15
III.3.4.3Analisis FE-SEM-EDS.	15
BAB IV HASIL DAN PEMBAHASAN	16
IV.1 Analisis X-Ray Difraction (XRD)	16
IV.2 Analisis FESEM-EDS	17
IV.3 Spektometer UV-VIS	20
IV.4 Uji Aktivasi fotokatalitik	22
BAB V PENUTUP	30
5.1 Kesimpulan	30
5.2 Saran DAFTAR PUSTAKA	30

DAFTAR GAMBAR

Gambar 2.1 Struktur kristal ZnO,ZnO/Ag nanopartikel	3
Gambar 2.2 Diagram Skematis PLAL	7
Gambar 2.3 Diagram Skema Fotokatalitik	9
Gambar 3.1 Bagan Alir	11
Gambar 3.1.1 Ilustrasi Sintesis Nanopartikel ZnO/Ag	13
Gambar 3.1.2 Koloid nanopartikel ZnO, ZnO/Ag	13
Gambar 3.2.3 Pengenceran bubuk RB-25	14
Gambar 4.1.1 Spektrum XRD	16
Gambar 4.2.2 Analisis FESEM-EDS ZnO, ZnO/Ag Nanopartikel	18
Gambar 4.2.3 Grafik Distribusi Ukuran Partikel FESEM	20
Gambar 4.3.4 Absorbansi dan Energi Gap Nanopartikel ZnO/Ag	22
Gambar 4.4.5 Spektrum Serapan UV dibawah Sinar UV	24
Gambar 4.4.6 Peforma dan Kurva Kinetik Fotokatalitik ZnO/Ag	25
Gambar 4.4.7 Spektrum Serapan UV dibawah Sinar Tampak	27
Gambar 4.4.8 Peforma dan Kurva Kinetik Fotokatalitik Sinar Tampak	28
Gambar 4.4.9 Spektrum Serapan UV Tanpa Cahaya	29

DAFTAR TABEL

Tabel 1. Ukuran Kristal ZnO, ZnO/Ag Nanopartikel	17
Tabel 2. Analisis nilai rata-rata EDS Nanopartikel	17
Tabel 3. Ukuran Distribusi Partikel ZnO, dan ZnO/Ag	19
Tabel 4. Nilai Energi Gap ZnO, ZnO/Ag nanopartikel	21

DAFTAR LAMPIRAN

LAMPIRAN A. Hasil	Degradasasi Fotokatalis ZnO, ZnC	O/Ag terhadap RB-2539
LAMPIRAN B. Spekt	trum FESEM-EDS Nanopartikel Zr	nO/Ag40

BAB I PENDAHULUAN

1.1 Latar Belakang

Industri tekstil akan selalu menjadi salah satu sektor industri strategis. Hal tersebut sebagai implikasi dari sandang sebagai komponen kebutuhan dasar manusia diproduksi dari berbagai bahan yang dihasilkan dari industri tekstil. Oleh karena itu kapasitas produksi tekstil akan terus meningkat seiring dengan peningkatan permintaan dari masyarakat. Namun demikian, pada proses produksi tekstil masih terdapat permasalahan mendasar terkait dengan buruknya kualitas buangan air limbah. Kondisi kualitas air limbah tekstil tersebut salah satunya merupakan kontribusi signifikan dari penggunaan zat warna pada tahap pewarnaan (dyeing) sebagai bagian dari tahap proses produksi tekstil [1].

Buangan limbah pewarna tekstil dalam konsentrasi tinggi ke badan air akan mengakibatkan penurunan kapasitas reoksigenasi dan terhalangnya sinar matahari di lingkungan perairan, sehingga mengganggu aktivitas biologi kehidupan akuatik dan juga proses fotosintesis dari tumbuhan air atau ganggang. Oleh karena itu, zat pewarna dalam air limbah tersebut harus dikurangi atau bahkan didegradasikan terlebih dahulu sebelum dibuang ke lingkungan. Salah satu metode degradasi pewarna tekstil yang telah dikembangkan adalah degradasi dengan fotokatalis. Prinsip dari metode ini adalah proses oksidasi pada senyawa zat pewarna tersebut. Salah satu kelebihan dari degradasi dengan fotokatalis adalah tidak membutuhkan metode pengolahan lanjutan dari hasil degradasinya.

Dalam hal ini peniliti akan membuat nanopartikel dari bahan ZnO dan Ag. ZnO merupakan bahan semikoduktor yang memiliki fotokatalitik yang baik dalam mendegradasi zat warna limbah industri tekstil dibandingkan dengan bahan yang lain seperti Au, Al Cu dan lain-lain dan memiliki energi gap sebesar 3.37 eV. ([2] [3]). Namun fotokatalis ZnO lemah dalam mendegradasi zat warna tekstil dibawah sinar cahaya tampak, oleh karena itu perlu adanya bahan yang mampu untuk meningkatkan kinerja fotokatalis ZnO. Salah satunya yaitu penambahan metal perak (Ag) yang berfungsi untuk meningkatkan kinerja fotokatalitik ZnO dibawah sinar cahaya tampak dalam mendegradasi zat pewarna limbah industri tekstil.

Syenkah Shankar Naik et.al (2021)[4] melaporkan bahwa sintesis nanopartikel ZnO dengan penambahan Ag meningkatkan sifat optik dari ZnO yang mampu mendegradasi Rhodamine B (Rh:B) dengan bantuan laser ablasi aplikasi dalam remediasi fotokatalitik air limbah.

Salah satu cara untuk membuat fotokatalis dari nanopartikel adalah menggunakan Teknik ablasi Laser. Menurut Taha M. et.al 2021[5] ablasi laser target logam dalam larutan memiliki minat yang menarik sebagai Teknik baru fabraksi nanopartikel. Perlu di catat bahwa dalam koloid perak yang stabil nanopartikel dapat diperoleh tanpa menggunkan bahan kimia apapun dan prosesnya sederhana serta kemurnian yang tiknggi akan hasil nanopartikel dan menguntungkan dalam berbagai aplikasi [6].

Berdasarkan uraian latar belakang tersebut, degradasi zat warna limbah industri tekstil diharapkan dapat dilakukan dengan menggunakan fotokatalis ZnO-Ag dan menggunakan Teknik ablasi laser in liquid (PLAL) untuk menghasilkan nanopartikel ZnO/Ag yang mampu mendegradasi zat warna limbah cair industri tekstil.

1.2 Rumusan Masalah

Adapun rumusan masalah dalam penelitian ini

- 1. Pengaruh penambahan koloid Ag untuk membentuk nanopartikel.
- 2. Hasil dari degradasi fotokatalis ZnO/Ag terhadap zat warna limbah industri tekstil

1.3 Tujuan Umum

Berdasarkan rumusan masalah dan latar belakang diatas maka dapat disimpulkan tujuan dari penelitian ini.

- 1. Menganalisis pengaruh penambahan koloid pelat perak (Ag) dalam membentuk nanopartikel.
- Menganalisis hasil dari degradasi fotokatalis ZnO-Ag terhadap zat warna limbah industri tekstil

BAB II

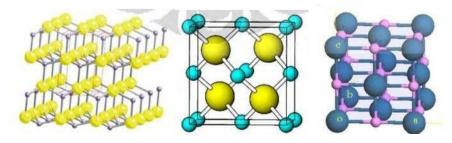
TINJAUAN PUSTAKA

II.1 Nanopartikel

Nanopartikel adalah partikel berukuran 1 - 100 nm. Nanopartikel memiliki luas permukaan per satuan berat lebih besar dari pada lebar partikel, sehingga lebih reaktif terhadap beberapa molekul lain [7]. Material nanopartikel adalah material-material buatan manusia yang berskala nano [8]. Karakter bahan nano yang istimewa, diakibatkan oleh efek dari luas permukaan dan kuantum yang mendominasi perubahan sifat dari bahan nano ([9],[10]). Efek luas permukaan meliputi sifat konduktivitas, kataliktik, kekuatan material, kemampuan tahan api, antiair dan anti karat [11]. Sedangkan efek kuantum mencakup sifat elektrik, magnetik dan optik. Sifat-sifat tersebut tidak akan berubah apabila sudah mencapai ukuran nano ([12],[13]). Fenomena kuantum terjadi akibat keterbatasan ruang gerak elektron dan pembawa muatan lainnya dalam partikel. Fenomena ini berpengaruh pada sifat material seperti perubahan warna yang dipancarkan, transparansi, kekuatan mekanik, konduktivitas listrik, dan magnetisasi ([14],[15])

II.2 Zinc Oxide (ZnO)

Seng oksida (zinc oxide) adalah suatu senyawa anorganik dengan rumus kimia ZnO yang mempunyai sifat semikonduktor dan memiliki struktur kristal *wurtzite*, *hexagonal*, *dan cubic* yang stabil (Gambar 1). Pada ilmu material, ZnO diklasifikasikan sebagai semikonduktor grup II-VI karena seng dan oksigen secara berurutan termasuk dalam grup 2 dan 6 pada tabel susunan berkala unsur, memiliki nilai celah pita energi 3,37 eV, energi ikatan 60 meV dan memiliki sifat mekanik yang stabil pada suhu ruang ([16],[17]).



Gambar 2.1. Struktur kristal ZnO: (a) struktur *wurtzite*, (b) struktur *zinc blende*, dan (c) struktur *cubic* (Rahman, 2011).

Ikatan ZnO terbesar bersifat ionik seperti kebanyakan bahan-bahan dalam kelompok II-VI, hal ini disebabkan ikatan-ikatan kutub Zn-O, Zn dan bidang datar O₂ menanggung muatan listrik (positif dan negatif, berturut-turut) ([18]-[19]). Untuk memelihara kenetralan elektrik, semua bidang datar tersebut tersusun pada tingkatan atomis di dalam bahan-bahan sehingga permukaan-permukaannya secara otomatis datar dan stabil [20]-[21].

Salah satu faktor contoh peningkatan untuk zinc oksida adalah dengan cara menjadikan partikel tersebut *mesoporous* dan dengan menghasilkan zinc oksida yang *mesoporous* dapat meningkatkan kualitas optik dari partikel tersebut, kecilnya indeks refleksi, hasil kristal yang lebih kecil yang menghasilkan luas permukaan yang lebih besar, dan juga dapat meningkatkan aktifitas fotokatalitik [22].

Namun penggunaan zing oksida saja dianggap kurang efektif berdasarkan penelitian-penelitian sebelumnya, menurut Chang 2019 et al.[23] konversi energi yang dilakukan oleh zink oksida terutama untuk efisiensi konversi fotokatalis masih sangat rendah yang dikarenakan oleh:

- Besarnya laju dari penggabungan kembali pasangan elektron-hole yakni sebesar 90% yang menandakan akan kembali bergabung sebelum sampai pada permukaan fotokatalis.
- 2. Band gap yang lebar namun hanya bekerja pada sinar UV yaitu kurang dari 5% dari total sinar yang dipancarkan oleh matahari.

Untuk mengatasi hal ini banyak yang telah dilakukan untuk meningkatkan efisiensi dari partikel ZnO, cara yang lain yang sedang banyak digunakan adalah dengan memodifikasi permukaan dari ZnO dengan menggunakan logam mulia seperti Ag (perak), Au (Emas). Hal ini dapat meningkatkan kemampuan transfer elektron yang dapat meningkatkan efisiensi fotokatalis [24].

II.3 Perak (Ag)

Logam mulia seperti Au, Ag dan Cu memiliki kelebihan yang sangat menarik karena keunikan mereka untuk penyerapan pada wilayah sinar tampak dikarenakan adanya Localized Surface Plasmon Resonance (LSPR) yang sudah lama digunakan untuk pewarnaan *stained glass* sejak lama [25],[26],[27],[28],[29],[30]. Modifikasi semikonduktor dengan logam mulia telah menarik perhatian yang signifikan karena

mereka meningkatkan proses reduksi dan dengan demikian proses degradasi fotokatalitik [31]. Di antara logam mulia, Perak (Ag) dipilih karena potensi katalitiknya yang luar biasa, tidak beracun dan relatif hemat biaya. Ini juga menunjukkan aktivitas antibakteri [32].

Baru-baru ini, Shan dan rekan kerjanya telah mempelajari proses transfer elektron antarmuka pada TiO2 yang dimodifikasi Ag. Penelitian ekstensif sedang dilakukan untuk menggambarkan peran yang tepat dari Ag dalam meningkatkan respon cahaya tampak dari oksida logam ([33],[34],[35], [36]). Ag dapat menjebak elektron fotogenerasi dari semikonduktor dan memungkinkan lubang untuk membentuk radikal hidroksil yang menghasilkan reaksi degradasi dari spesies organik ini [37],[38],[39]).

II.4 Metode Sintesis Nanopartikel

Sintesis dari nanopartikel dengan cara ramah lingkungan merupakan pencarian ilmu pengetahuan saat ini dan terdapat kebutuhan mendesak untuk bahan ini. Sintesis dan karakterisasi nanopartikel saat ini merupakan bidang yang penting dari penelitian, seperti pemilihan ukuran dan bentuk nanopartikel untuk menyediakan kontrol penuh yang efisien terhadap sifat-sifat fisik dan kimia [40],[41]. Sintesis nanopartikel dapat dilakukan dengan metode fisika maupun kimia. Secara garis besar sintesis nanopartikel dapat dilakukan dengan metode top down (fisika) dan metode bottom up (kimia). Metode fisika yaitu dengan cara memecah padatan logam menjadi partikel-partikel kecil berukuran nano sedangkan metode kimia dilakukan dengan cara membentuk partikel-partikel nano dari prekursor molekular atau ionik [42]

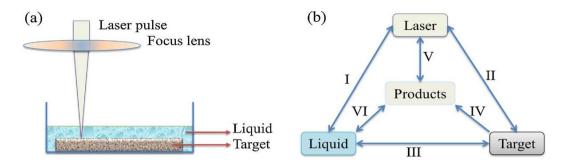
Namun dalam beberapa penggunaan metode kimia memiliki banyak kelemahan dibandingkan dengan metode fisik, maka dari itu dalam penelitian ini, penggunaan metode fisik sangatlah baik untuk mensintesis bahan seperti ZnO dan Ag. Teknik dasar dari pembentukan nanopartikel meggunakan metode fisika adalah mengaplikasikan tekanan mekanik, radiasi dengan energi yang tinggi serta energi panas dan listrik untuk membuat material *bulk* mengalami abrasi, meleleh, menguap/terkondensasi [43]. Beberapa metode yang sering digunakan adalah *High Energy Ball Milling*, kondensasi gas inert, deposisi uap fisika, [44],[45] *laser*

ablation dan pirolisis dengan laser [46],[47]. Namun, pada tulisan ini berfokus pada laser pulsed laser ablation in liquid (PLAL).

Menurut definisi, ablasi laser adalah pengusiran sejumlah material makroskopik dari permukaan padatan yang biasanya disebabkan oleh interaksi pulsa laser pendek (10-13 hingga 10-8 detik), intens (106 hingga 1014 W/cm2) dengan permukaan [48]. Pada prinsipnya, hal ini dapat terjadi dalam ruang hampa, gas, dan cair, asalkan gas atau cairan tidak melemahkan energi laser secara kuat dan intensitas cahaya (pengaruh) pada permukaan padat masih cukup untuk mengganggu material menjauh dari keadaan setimbang [49],[50]. Aplikasi utama ablasi laser dalam vakum atau gas adalah deposisi laser berdenyut (PLD) dari film tipis [51]-[52]. Bagian penting dari kesuksesan PLD berasal dari kemampuannya untuk menyimpan uap dalam gas reaktif bertekanan tinggi [53].

Ablasi laser di lingkungan non-vakum memiliki manfaat karena reaksi di lingkungan yang padat, tetapi berumur pendek. Harus disadari bahwa ikatan bimolekuler (bipartikel) dalam fase gas membutuhkan benda ketiga untuk menghemat momentum dan energi. Dengan demikian, gumpalan ablasi padat di dekat target adalah banyak reaksi ikatan partikel yang menarik [54]. Sementara ablasi laser dalam gas telah menarik minat yang cukup besar sejak awal 1980-an, beberapa peneliti mulai berpikir tentang apa yang akan terjadi selama ablasi laser target padat dalam medium yang lebih padat dan lebih reaktif-cair.

Horikawa 2021 et.al [55]adalah pelopor untuk mengeksplorasi kemungkinan sintesis pada antarmuka cair-padat dengan iradiasi laser berdenyut besi di air. Kemudian, Yan 2012, [56] melaporkan sintesis koloid dengan ablasi laser target logam dalam air dan organik pelarut, dan menetapkan metode ini sebagai rute yang sederhana namun dapat diandalkan untuk menghasilkan koloid bersih tanpa spesies residu yang berkembang ablasi laser berdenyut dalam cairan (PLAL). Untuk generasi struktur nano dimulai pada awal 2000-an, dipromosikan oleh sintesis dan ukuran kontrol nanopartikel logam mulia (NP) menggunakan ablasi laser di larutan surfaktan dalam air (Venkatanarayanan 2014). Berikut merupakan skematik laser ablation dalam cairan pada gambar 2.



Gambar. 2.2 (a) Diagram skematis dari pengaturan eksperimental PAL. (b) Pustaka kombinatorial dari konstituen dan interaksi dalam PLAL.

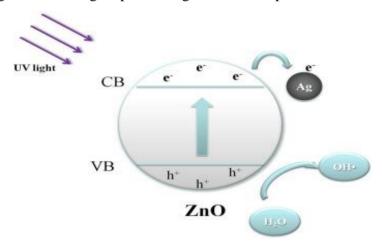
Umumnya, cairan dalam PLAL diasumsikan transparan, yaitu, tidak terbatas. Namun, penyerapan multifoton oleh cairan molekul dapat terjadi bahkan pada fluence yang relatif rendah [57]-[58], dan dapat menyebabkan pemanasan fototermal dan/atau fotodisosiasi cairan terutama oleh laser dengan panjang gelombang pendek (misalnya, laser UV) [59]. Efek ini dapat ditingkatkan dengan tumpang tindih pantulan dan sinar laser insiden. Bayangan berbentuk jet yang ditunjukkan pada Gambar. 2a–b diasumsikan terbentuk oleh pemanasan fototermal air karena sinar laser yang tumpang tindih yang mengubah sifat optik dari air. Selain itu, kemampuan untuk mempersiapkan berbagai macam koloid nanopartikel, seperti logam, logam mulia, semikonduktor, nano oksida, magnetik, dan inti sel struktur nano. Pulsed laser ablasi dalam cairan PLAL sedang dieksplorasi sebagai strategi top-down metode dispersi persiapan koloid nanopartikel logam [42],[60], [61]. Sederhana dengan tidak melibatkan dan bebas dari bahan kimia karena dapat menghasilkan koloid nanopartikel ion atau permukaan zat aktif. [62],[63].

Bebarapa peneliti sebelumnya telah melaporkan bahwa metode sintesis nanopartikel yang difokuskan pada nanopartikel ZnO/Ag menghasilkan kemurnian yang stabil. Menurut Messih et.al 2021 dalam penelitian menyatakan bahwa Teknik PLAL dalam mensistesis Ag/ZnO dapat meningkatkan fotokatalitiknya dalam mendegradasi metilen blue (MB) dibawah sinar UV.

II.5 Fotokatalis

Metode degradasi zat warna pada industri tekstil telah banyak dikembangkan. Metode adsorbsi, biodegradasi, klorinasi, ozonasi, dan metode-metode yang lebih modern, seperti koagulasi kombinasi, oksidasi elektrokimia, flokulasi, osmosis balik dan adsorbsi menggunakan karbon aktif, banyak digunakan dalam pengolahan zat warna pada limbah cair industri tekstil [64],[65],[66],[67]. Metode-metode tersebut cukup efektif, namun memerlukan biaya operasional yang tidak sedikit dan memiliki banyak kelemahan yaitu munculnya permasalahan baru seperti dihasilkannya senyawa dengan tingkat polutan yang lebih terkonsentrasi. Metode alternatif yang dikembangkan saat ini untuk mendegradasi zat warna pada limbah cair industri tekstil yaitu degradasi bahan fotokatalis.

Fotokatalisis adalah reaksi perpaduan antara fotokimia dan katalis. Proses reaksi fotokimia melibatkan suatu cahaya (foto). Fotokatalisis sendiri adalah suatu proses yang dibantu oleh adanya cahaya dan material katalis. Katalis adalah suatu zat yang mempengaruhi proses laju reaksi tanpa ikut berubah secara kimia. Katalis dapat mempercepat fotoreaksi melalui interaksinya dengan substrat baik keadaan dasar maupun tereksitasi atau dengan fotoproduk utamanya, tergantung pada mekanisme fotoreaksi tersebut [68]. Skema proses fotokatalis ZnO/Ag dapat dilihat pada gambar.3 sebagai aplikasi degradasi tekstil polutan



Gambar 2.3 Diagram skema rekombinasi elektron-lubang selama reaksi fotokatalitik sistem ZnO/Ag. (Meng Niee 2021)[69]

Foto elektron bergerak dari pita valensi (VB) ke pita konduksi (CB) ZnO, secara berurutan lubang dihasilkan pada pita valensi dan elektron digeser ke pita konduksi ZnO. Kemudian pasangan elektron-lubang yang terbentuk digabungkan kembali satu sama lain. Rekombinasi ini dapat menjadi dihindari dengan dukungan logam perak dengan ZnO. Logam perak bertindak sebagai penyerap elektron dan secara efektif menjebak elektron foto-eksitasi dari permukaan ZnO kemudian

mentransfernya ke oksigen molekul. Diikuti dengan bertambahnya jumlah lubang pada permukaan ZnO yang meningkatkan generasi radikal hidroksil (OH.) dan juga elektron yang terperangkap logam mengubah molekul oksigen menjadi radikal superoksida (O2⁻) Selain itu, nanopartikel perak menyerap foton yang terlihat dari cahaya matahari untuk menghasilkan elektron bebas di permukaan logam karena resonansi plasmon permukaan (SPR). Elektron yang dihasilkan pada permukaan perak direaksikan dengan molekul oksigen untuk menghasilkan radikal superoksida dan juga elektron dari permukaan perak bergerak ke permukaan ZnO untuk menghasilkan radikal superoksida (OH*). Akhirnya radikal bebas yang dihasilkan digunakan secara efektif untuk degradasi limbah tekstil.

$$ZnO+hv \rightarrow ZnO (e^{-})+(h^{+})$$
 (1)

$$ZnO(e^{-}) + Ag \rightarrow ZnO + Ag(e^{-})$$
 (2)

$$Ag (e^{-}) + O_2 \rightarrow O_2^{-} + Ag$$
 (3)

$$ZnO(h^{+}) + H_{2}O \rightarrow ZnO + HO^{*} + H^{+}$$
 (4)

$$O_2^- + HO^* + pewarna tekstil (CO_2 + H_2O)$$
 (5)