

BAB I PENDAHULUAN

1.1 Latar Belakang

Pencemaran sumber daya air oleh polutan seperti pewarna organik, pigmen, logam berat, herbisida, dan antibiotik merupakan masalah lingkungan yang terus berkembang. Di antara berbagai polutan air, pewarna organik merupakan ancaman yang signifikan bagi semua makhluk hidup, walaupun pada konsentrasi rendah. Sebagian besar limbah yang dibuang oleh industri bercampur dengan air sungai, air danau dan air laut, dimana limbah yang tersebut akan mencemari dan dapat merusak ekosistem, yang berpotensi menyebabkan masalah kesehatan yang serius pada manusia, terlebih sangat sulit untuk menghilangkan pewarna organik yang mudah menguap karena strukturnya yang kompleks(Aminuzzaman dkk, 2021).

Pewarna golongan azo merupakan pewarna yang paling banyak digunakan pada industri tekstil, kertas, kosmetik, dan makanan. Total produksi pewarna tekstil tahunan melebihi 700.000 ton di seluruh dunia, dan sekitar 20% dari total produksi dilepaskan langsung ke lingkungan sebagai limbah (Nguyen & Juang, 2019). Selain itu, berbagai jenis zat warna azo telah digunakan secara luas dan diperkirakan pemakaian zat warna azo di dunia sekitar 50-70% dari total pemakaian zat warna industri (Valica & Hostin, 2016). Hal ini dikarenakan zat warna azo memiliki beberapa kelebihan seperti lebih stabil terhadap pH dan termal, serta intensitas warna yang lebih kuat dibandingkan dengan pewarna alami. Pewarna sintesis seperti Rhodamin B (RB) (Al-Buriahi, 2022) banyak digunakan dalam berbagai industri tekstil. Konsekuensinya, penggunaan zat warna ini berpotensi menjadi zat pencemar di perairan, yang dapat menyebabkan penurunan kualitas air dan membahayakan makhluk hidup. Pencemaran zat warna secara khusus dapat menyebabkan penurunan jumlah oksigen terlarut dalam air, sehingga dapat menyebabkan terhambatnya fotosintesis dan akibatnya kondisi perairan menjadi toxic (Lellis *et al.*, 2019).

Sadina Sahitya Dewi, 2023

SINTESIS, KARAKTERISASI DAN KINERJA KATALIS NANOKOMPOSIT ZnO/NiO DALAM FOTODEGRADASI ZAT WARNA

Universitas Pendidikan Indonesia | repository.upi.edu | perpustakaan.upi.edu

Banyak metoda yang digunakan untuk mengatasi permasalahan limbah warna ini, seperti metoda *coagulation-flocculation*, evaporasi, dan adsorpsi. Namun metode tersebut membutuhkan biaya operasional yang cukup mahal (Teh *et al.*, 2016; Wang *et al.*, 2021; Wang *et al.*, 2008). Metode *Advanced Oxidation Process* (AOP) merupakan salah satu metode pengolahan air yang dipandang efektif untuk menghilangkan zat warna dari air limbah (Upadhyay *et al.*, 2020). Metode ini merupakan metode pengolahan limbah cair yang relatif murah, ramah lingkungan dan efektif mendegradasi limbah dengan cara menghasilkan radikal aktif yang akan mengoksidasi senyawa-senyawa berbahaya zat yang terdapat dalam limbah cair tersebut (Tong *et al.*, 2020; Yang *et al.*, 2020). Diantara berbagai teknik AOP yang telah dikembangkan, teknik fotokatalisis merupakan metode yang dianggap efektif dalam pengolahan limbah zat warna karena tidak menghasilkan polutan sekunder, dimana hasil akhir dari proses fotokatalisis tersebut hanya karbon dioksida dan air, sehingga aman bagi lingkungan. Selain itu, metode ini banyak dipilih karena menggunakan sumber energi yang dapat diperbaharui (*renewable*) yaitu energi cahaya matahari, sehingga bersifat ramah lingkungan dan berkelanjutan (*sustainable*) (Chen *et al.*, 2019; Raizada *et al.*, 2019).

Fotokatalisis semikonduktor memiliki kemampuan mendegradasi pewarna organik dalam air limbah dengan memanfaatkan energi dari sinar matahari alami atau penerangan buatan dengan kondisi reaksi yang relatif aman, biaya rendah, efisiensi degradasi tinggi, area aplikasi yang luas, dan dapat dimodifikasi dengan mudah. Prinsip reaksi fotokatalitik didasarkan pada penyerapan foton oleh fotokatalis semikonduktor yang mengakibatkan loncatan elektron, menyebabkan timbulnya *hole* (lubang elektron) yang dapat berinteraksi dengan pelarut (air) membentuk spesi reaktif seperti radikal hidroksil ($\cdot\text{OH}$) yang kemudian pada akhirnya mendegradasi polutan pewarna organik berbahaya menjadi spesie yang ramah lingkungan seperti H_2O , CO_2 , NO_2 , NO dan lain-lain. (Aminuzzaman dkk, 2021).

Material oksida logam seperti ZnO (Byrappa *et al.*, 2006), CuO (Sibhatu *et al.*, 2022), SnO_2 (do Nascimento *et al.*, 2022), WO_3 (Samuel *et al.*, 2021) dan Sadina Sahitya Dewi, 2023

SINTESIS, KARAKTERISASI DAN KINERJA KATALIS NANOKOMPOSIT ZnO/NiO DALAM FOTODEGRADASI ZAT WARNA

TiO₂ (Patnaik & Divya 2022) dianggap sebagai katalis heterogen yang potensial untuk degradasi polutan zat warna karena memiliki kelebihan biaya rendah, tidak beracun, fotosensitivitas tinggi, aktivitas fotokatalitik yang tinggi, stabilitas yang baik, dan memiliki sifat optik dan sifat fisikokimia yang unik. Selain itu material oksida logam merupakan bahan semikonduktor yang memiliki potensial redoks negatif, dan dapat menghasilkan pasangan *elektron hole* yang sangat berguna dalam bidang katalisis. ZnO adalah oksida logam yang baik digunakan sebagai fotokatalis untuk menangani berbagai limbah seperti limbah farmasi, limbah percetakan, air limbah pembuatan kertas, dan sebagainya. ZnO memiliki efisiensi fotokatalis lebih tinggi dari TiO₂ karena proses penyerapan sinar UV yang kuat dari spektrum matahari. Aktivitas katalitik ZnO dilaporkan jauh lebih baik dari pada bahan lain karena ZnO dapat menyerap cahaya dalam spektrum yang lebih luas dibanding bahan lainnya.

Berbagai metode sintesis ZnO untuk aplikasi fotokatalitik seperti sol-gel (Tolossa & Shibeshi, 2022), Solvothermal (Chen *et al.*, 2015), Coprecipitation (El-Shazly *et al.*, 2016) dan Hidrotermal (ElFaham *et al.*, 2021) telah dilaporkan. Dari sejumlah metode tersebut, metode hidrotermal merupakan metode yang memungkinkan sintesis pada temperatur rendah (< 150 °C) dengan peralatan sederhana. Proses hidrotermal memungkinkan pengontrolan ukuran kristal, morfologi, dan tingkat aglomerasi dengan pemilihan bahan baku, keasaman (pH), waktu, dan suhu. (Elamin & Elsanousi, 2013). Metode hidrotermal juga memungkinkan pembuatan partikel nano pada kondisi tekanan uap tinggi sembari meminimalkan kehilangan bahan (Shukla & Rani, 2023). Pada metode ini air destilasi digunakan sebagai pelarut utama (Ng, *et al.*, 2020), pada saat proses larutan prekursor nantinya dipanaskan dalam autoklaf dimana pemanasan ini akan mengakibatkan naiknya tekanan dalam autoklaf sehingga reaksi akan berlangsung di atas tekanan atmosfer. Reaksi pada tekanan yang tinggi dapat menghasilkan material dengan kristalinitas yang tinggi (Huang, *et al.*, 2019). Oleh karena itu, pemelihan suhu pada proses dalam pemanasan autoklaf menjadi faktor penting karena akan menentukan tekanan internal dalam proses sintesis (Ng *et al.*, 2020).

Sadina Sahitya Dewi, 2023

SINTESIS, KARAKTERISASI DAN KINERJA KATALIS NANOKOMPOSIT ZnO/NiO DALAM FOTODEGRADASI ZAT WARNA

Universitas Pendidikan Indonesia | repository.upi.edu | perpustakaan.upi.edu

Luas permukaan merupakan faktor penting untuk fotodegradasi substrat organik. Jika luas permukaan fotokatalis meningkat, fotodegradasi substrat organik meningkat. Hal ini disebabkan jumlah situs aktif meningkat dengan bertambahnya luas permukaan. Ukuran partikel yang lebih kecil dapat meningkatkan luas permukaan spesifik yang dapat menyebabkan meningkatkan jumlah permukaan aktif di mana pembawa muatan fotogenerasi mampu bereaksi dengan molekul yang diserap untuk membentuk hidroksil dan radikal superoksida. Studi terdahulu melaporkan bahwa fotokatalis ZnO dapat dihasilkan melalui metode hidrotermal dengan berbagai ukuran yang bervariasi, seperti 7-24 nm (Madathil *et al.*, 2007), 39-48 nm (Sansenya *et al.*, 2022), ~70 nm (Akhavan *et al.*, 2009), hingga 195 nm (Pratiwi, 2020). Pada kondisi suhu hingga 240 °C untuk sintesis pada skala operasi industri dan laboratorium (Feng & Li, 2017).

ZnO ini memiliki kelemahan terkait *photo-deactivation* dengan waktu akibat dari *photo-corrosion* dalam media berair. Pembentukan komposit ZnO atau doping ZnO dengan logam atau oksida logam akan mencegah terjadinya *photo-corrosion*. Berbagai strategi modifikasi struktur morfologi dan luas permukaan ZnO telah dilaporkan untuk mengendalikan laju rekombinasi fotodegradasi dan meningkatkan aplikasinya dalam fotokatalis telah banyak dilakukan diantaranya melalui pengubahan *bulk* menjadi nanomaterial ZnO dan pengembangan nanokomposit ZnO dengan penambahan logam (Ebrahimi *et al.*, 2019), logam mulia (Viet dkk., 2019), material semikonduktor lain (Elizabeth, 2019), senyawa *dye sensitizing* (Alam dkk., 2017), dan material non logam (Ranjith *et al.*, 2017; Abd-Elrahim & Chun, 2021; Jiang *et al.*, 2021), dimana dilaporkan bahwa ZnO memiliki kapasitas absorpsi yang tinggi pada rentang sinar tampak. Salah satu upaya untuk meningkatkan aktivitas fotokatalitik adalah melalui doping dengan logam atau non logam atau membentuk komposit seperti semikonduktor/semikonduktor (Sistesya & Sutanto, 2013) tipe-n dan tipe-p digabungkan, pemisahan pembawa muatan dan *band banding* dapat ditingkatkan (Hessien, 2021)..

NiO lebih disukai untuk membentuk komposit dengan ZnO karena oksida nikel memiliki mobilitas *hole* yang tinggi dan ketidakcocokan kisi yang rendah dengan ZnO (Hessien., 2021). Nikel oksida (NiO) merupakan katalis yang aktif terhadap reaksi fotokatalitik. Penambahan NiO ke dalam fotokatalis dapat meningkatkan reaksi peruraian air, dimana gas hidrogen terbentuk di permukaan nikel oksida sedangkan gas oksigen dilepaskan dari permukaan fotokatalis (Priatmoko., 2017). Nikel Oksida merupakan salah satu oksida logam semikonduktor, yang potensial digunakan dalam aplikasi fotokatalisis. Senyawa ini dapat meningkatkan aktivitas sistem katalis untuk menghasilkan *electron hole* dan meningkatkan kinetika degradasi zat warna ketika dikompositkan dengan ZnO, karena adanya perbedaan energi celah pita (Chen *et al.*, 2011; Senobari & Nezamzadeh-Ejehieh, 2018). NiO merupakan semikonduktor tipe-p yang memiliki celah pita 3,6 -3,8 eV (Molaei *et al.*, 2013).

Berbagai metode sintesis NiO untuk aplikasi fotokatalitik dilakukan seperti sol-gel (Shen & Lua, 2014), Solvothermal (Xu *et al.*, 2019), kopresipitasi (Bahari *et al.*, 2008) dan Hidrothermal (Wan *et al.*, 2013). Dari sejumlah metode tersebut, metode kopresipitasi merupakan metode yang merupakan cara sederhana dan berbiaya rendah karena bahan awalnya sedikit (Bahari *et al.*, 2008), cepat dan suhu reaksi rendah (Tahir *et al.*, 2018). Studi terdahulu melaporkan bahwa fotokatalis NiO dapat dihasilkan melalui metode hidrotermal dengan berbagai ukuran yang bervariasi, seperti 26 nm (Rahdar *et al.*, 2015), 43 nm (Rahman *et al.*, 2018), 39-48 nm (Sansenya *et al.*, 2022), 144 nm (Pratiwi, R.A., 2020), hingga 147 nm (Aziz *et al.*, 2022), Kendala yang umumnya terjadi pada sintesis nanopartikel NiO adalah ketidakseragaman ukuran partikel dan cepatnya proses aglomerasi dari partikel tersebut. Surfaktan dapat digunakan untuk menurunkan tegangan permukaan suatu cairan saat terjadi proses kavitas sehingga mampu mendispersikan suatu larutan secara sempurna dan menstabilkan partikel sehingga tidak terjadi aglomerasi (Lidiniyah, 2011), oleh karena itu variable surfaktan menjadi salah satu hal yang perlu diperhatikan pada proses sintesis NiO.

Berbagai metode preparasi nanokomposit heterokatalis untuk aplikasi fotodegradasi katalitik seperti sol-gel (Wang *et al.*, 2012), hidrotermal (J Thomar *et al.*, 2012), ultrasonikasi (Ahmed *et al.*, 2019), presipitasi (Jahangirian *et al.*, 2013), dan lainnya telah dilaporkan. Dari sejumlah metode tersebut, metode ultrasonikasi merupakan metode yang paling mudah dan praktis untuk penyiapan nanokomposit katalis. Selain itu, metode ini banyak dipilih karena memiliki beberapa keuntungan diantaranya waktu sintesis cepat, dan kemampuan untuk membentuk nanopartikel dengan kristalinitas yang tinggi, distribusi ukuran (polidispersitas) yang kecil, serta kemurnian hasil yang tinggi (Cherepanov & Andreeva, 2015; Ismaya *et al.*, 2017). Studi terdahulu melaporkan bahwa fotokatalis ZnO, NiO dan komposit ZnO/NiO yang disintesis dengan metode kopresipitasi dan ultrasonikasi memiliki kemampuan degradasi zat warna degradasi RB sebesar 77%, 49,6% dan 88,1%, secara berturut-turut. Temuan ini menunjukkan bahwa komposit ZnO/NiO memiliki efek sinergis dan efisiensi fotokatalitik yang lebih tinggi dibandingkan dengan ZnO atau NiO saja (Aziz *et al.*, 2022). Studi lainnya juga melaporkan degradasi fotokatalitik komposit ZnO/NiO terhadap campuran menggunakan pewarna menggunakan nanokomposit ZnO/NiO mencapai 80% (Sabzehmeidani *et al.*, 2018). Namun, penelitian mengenai fotokatalis komposit dengan mengelaborasi studi perhitungan sifat elektronik belum banyak dilakukan.

Penelitian ini difokuskan pada sintesis, karakterisasi dan pengujian kinerja nanokomposit katalis ZnO/NiO yang dipreparasi menggunakan metode ultrasonikasi. Secara khusus, pada penelitian dilakukan modifikasi pada metode sintesis ZnO, NiO dan ZnO/NiO dari metode yang telah dilaporkan. Material nanokomposit hasil sintesis ini diharapkan dapat memiliki aktivitas fotokatalitik yang lebih tinggi. Karakterisasi nanokomposit katalis ZnO, NiO dan ZnO/NiO dilakukan menggunakan metode spektroskopi FTIR, dan difraksi sinar X, serta Kinerja katalis nanokomposit dalam fotodegradasi zat warna Rhodamin B ditentukan menggunakan UV-Visspektroskopi. Perhitungan sifat elektronik juga dikaji menggunakan perangkat lunak ORCA dengan metode *Density*

Functional Theory dan data dari materials project dengan menggunakan perangkat lunak VASP dengan *run type* GGA+U.

1.2 Rumusan Masalah

Berdasarkan latar belakang di atas, rumusan masalah penelitian adalah

1. Bagaimana kondisi optimum sintesis nanokomposit ZnO/NiO?
2. Bagaimana karakteristik nanokomposit ZnO/NiO?
3. Bagaimana aktivitas fotokatalitik nanokomposit ZnO/NiO pada fotodegradasi Rhodamin B dalam air?

1.3 Tujuan Penelitian

Penelitian ini bertujuan untuk memperoleh informasi mengenai:

1. Kondisi optimum sintesis nanokomposit katalis ZnO/NiO
2. Karakteristik nanokomposit katalis ZnO/NiO
3. Aktivitas fotokatalitik nanokomposit ZnO/NiO pada fotodegradasi Rhodamin B dalam air

1.4 Manfaat Penelitian

Penelitian ini diharapkan dapat berkontribusi pada pengembangan katalis untuk aplikasi remediasi lingkungan. Secara khusus, temuan dari penelitian ini diharapkan dapat menjadi alternatif metode sintesis nanokomposit ZnO/NiO yang ekonomis, sederhana, dan mudah, serta alternatif material untuk remediasi polutan organik/zat warna dalam perairan.