

BAB I

PENDAHULUAN

1.1 Latar Belakang

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, termal, serta intensitas warna yang lebih kuat dibandingkan dengan pewarna alami. Beberapa pewarna sintetis seperti *methylene blue*/MB (Mouni *et al.*, 2018; Zhang *et al.*, 2020), *methyl orange*/MO (Chen *et al.*, 2017; Nagar & Devra, 2019) dan rhodamine B/RB (Isari *et al.*, 2018) banyak digunakan dalam proses pewarnaan 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 mengakibatkan penurunan jumlah oksigen terlarut dalam air, sehingga menghambat proses fotosintesis, dan konsekuensinya kondisi perairan menjadi toxic (Lellis *et al.*, 2019). Oleh karena itu, penghilangan polutan zat warna dalam air menjadi krusial untuk dilakukan.

Penghilangan polutan zat warna dalam air dapat dilakukan dengan metode pengolahan secara fisik, kimia dan biologi seperti metode filtrasi, koagulasi, *reverse osmosis*, sedimentasi, flotasi, oksidasi, presipitasi, evaporasi, dan adsorpsi (Natarajan *et al.*, 2018; Passi & Pal, 2022). Metode *Advanced Oxidation Process* (AOP) merupakan salah satu metode pengolahan air yang 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 azo 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). Di antara material fotokatalis yang ada, katalis heterogen berbasis bahan semikonduktor telah banyak dipelajari dan dilaporkan sebagai alternatif material dan metode pengolahan air yang efisien dan efektif (Priya *et al.*, 2016).

Berbagai material oksida logam seperti ZnO (Nemiwal *et al.*, 2021; Tanwar *et al.*, 2022), CuO (Hossain *et al.*, 2020; Rafieezadeh & Kianfar, 2021), CoO (Farsi & Nezamzadeh-Ejhi, 2022), SnO₂ (Botsa *et al.*, 2020; Najjar *et al.*, 2021), Fe₂O₃ (Raizada *et al.*, 2017), WO₃ (Figueredo *et al.*, 2019; Suliman *et al.*, 2019) dan TiO₂ (Nair *et al.*, 2021; Palliyalil *et al.*, 2022) merupakan katalis heterogen yang telah banyak digunakan dan potensial sebagai material fotokatalis untuk degradasi polutan zat warna dalam limbah cair, karena memiliki kelebihan biaya rendah, tidak beracun, fotosensitifitas tinggi, aktivitas fotokatalitik yang tinggi, stabilitas yang baik, memiliki sifat optik dan sifat fisikokimia yang unik. Selain itu, umumnya material oksida logam merupakan bahan semikonduktor yang memiliki potensial redoks negatif, dan dapat menghasilkan pasangan *electron hole* yang sangat berguna dalam proses katalisis.

Diantara material oksida logam yang digunakan, TiO₂ dianggap sebagai bahan yang efektif untuk aplikasi fotokatalitik. Namun, celah pita yang lebar membatasi aplikasinya karena hanya sebagian kecil UV yang dapat digunakan (Cong *et al.*, 2007). Kekurangan ini menjadi tantangan bagi peneliti untuk mengembangkan fotokatalis yang lebih sensitif terhadap cahaya. Zink Oksida (ZnO) dianggap sebagai material alternatif yang efisien dalam aplikasi fotokatalitik karena tidak beracun, murah, dan memiliki kinerja fotokatalitik yang tinggi (Faisal *et al.*, 2021; Senasu *et al.*, 2021). Selain itu, ZnO banyak digunakan dalam fotokatalis karena memiliki efisiensi absorpsi yang baik pada spektrum gelombang cahaya matahari (Tie *et al.*, 2019). ZnO juga memiliki kemampuan menyerap spektrum UV yang

luas karena energi ikat eksitonnya lebih besar (60 meV) dan celah pita lebar (3,37 eV), sehingga ZnO memiliki kemampuan degradasi fotokatalitik zat warna yang lebih tinggi dibandingkan dengan TiO₂ (Isari *et al.*, 2018).

Mekanisme degradasi limbah zat warna secara fotokatalitik dengan menggunakan katalis ZnO didasarkan pada pembentukan pasangan *electron hole*, yang dapat menyerap sinar, kemudian melepaskan elektron dari pita valensi ke pita konduksi. Namun demikian, laju rekombinasi yang berlebih pada fotodegradasi dengan fotokatalis ZnO menjadi kelemahannya dalam aplikasi fotokatalitik (Samadi *et al.*, 2016; Shaker-Agjekandy & Habibi-Yangjeh, 2016).

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 memiliki kapasitas absorpsi yang tinggi pada rentang sinar tampak.

Nanokomposit katalis ZnO dengan oksida logam lainnya diyakini dapat memberikan efisiensi dan efek sinergis terhadap peningkatan aktifitas fotokatalitiknya melalui pemisahan muatan yang diinduksi oleh cahaya, sehingga dapat menghasilkan efisiensi degradasi zat warna yang tinggi dalam air (Chou *et al.*, 2017; Hitkari *et al.*, 2018; N. Liu & Li, 2018). (Kanjwal *et al.*, 2015; Li *et al.*, 2015; Pirmoradi *et al.*, 2017). Secara khusus, Metode doping, melalui mekanisme p-n heterojunctions antara ZnO dan logam oksida lain telah dipelajari secara luas untuk mengatasi keterbatasan bahan semikonduktor ZnO (Ahmad *et al.*, 2020), untuk memecahkan tingkat rekombinasi cepat pasangan *electron hole* (Xu *et al.*, 2010).

Nikel Oksida (NiO) 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-Ejhi, 2018). NiO merupakan semikonduktor tipe-p yang memiliki celah pita 3,6 -3,8 eV (Molaei *et al.*, 2013; Akbari *et al.*, 2020). Beberapa peneliti melaporkan peningkatan karakteristik dan efisiensi fotokatalisis dari komposit ZnO/NiO (Kajwal *et al.*, 2015; Li *et al.*, 2015; Pirmoradi *et al.*, 2017).

Berbagai metode preparasi nanokomposit heterokatalis untuk aplikasi fotodegradasi katalitik seperti sol-gel (Mohamed & Harraz, 2020; El-Katori *et al.*, 2022; Mohamed & Harraz, 2020), hidrotermal (Muthusamy *et al.*, 2019), ultrasonikasi (Aziz *et al.*, 2022), presipitasi (Aydoghmi *et al.*, 2019), 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 laju reaksi yang cepat, mengurangi penggunaan zat kimia, kondisi reaksi yang dapat dikendalikan, dan kemampuan untuk membentuk nanopartikel dengan ukuran yang seragam, distribusi ukuran (polidispersitas) yang kecil, serta kemurnian hasil yang tinggi (Cherepanov & Andreeva, 2015).

Studi terdahulu melaporkan bahwa fotokatalis ZnO, NiO dan komposit ZnO/NiO yang disintesis dengan metode co-presipitasi dan ultrasonikasi memiliki kemampuan degradasi zat warna untuk metilen biru sebesar 81,5%, 54% dan 97,1%, dan untuk degradasi rhodamin B 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, namun efisiensi fotokatalitik degradasinya masih belum optimal (Aziz *et al.*, 2022). Studi lain menemukan bahwa nanokomposit ZnO/NiO yang disintesis dengan rute sonokimia menunjukkan efisiensi degradasi metilen biru sebesar 90% dalam 1 jam di bawah penyinaran sinar matahari, berbeda dengan efisiensi degradasi oleh NiO (20%) dan ZnO (40%) (Thampy *et al.*, 2019). 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, difraksi sinar X, SEM/EDX, TG/DTA dan BET N₂ physisorption, dan Spektroskopi Impedansi Elektrokimia (EIS). Kinerja katalis nanokomposit dalam fotodegradasi zat warna MB, MO, dan RB ditentukan menggunakan UV-VIS spektroskopi. Perhitungan sifat elektronik juga dikaji menggunakan perangkat lunak ORCA dengan metode *Density Functional Theory* dan data dari materialsproject dengan menggunakan perangkat lunak VASP dengan *run type* GGA+U.

1.2 Rumusan Masalah

Berdasarkan latar belakang tersebut, maka rumusan masalah dalam penelitian ini adalah sebagai berikut:

1. Bagaimana kondisi optimum sintesis katalis nanokomposit ZnO/NiO dengan metode ultrasonikasi?
2. Bagaimana karakteristik katalis nanokomposit ZnO/NiO hasil sintesis?
3. Bagaimana aktivitas dan mekanisme fotokatalitik nanokomposit ZnO/NiO dalam degradasi zat warna dalam air?
4. Bagaimana sifat elektronik katalis ZnO/NiO yang disiapkan dan apa hubungannya dengan aktifitas fotokatalitik?

1.3 Tujuan

Tujuan penelitian ini adalah untuk memperoleh informasi mengenai:

1. Kondisi optimum sintesis nanokomposit ZnO/NiO dengan metode ultrasonikasi.
2. Karakteristik fisiko-kimia dan struktur morfologi katalis nanokomposit ZnO/NiO.
3. Aktivitas dan mekanisme fotokatalitik nanokomposit ZnO/NiO dalam degradasi zat warna dalam air.

4. Mengetahui sifat elektronik dari nanokomposit ZnO/NiO dan hubungannya terhadap aktifitas fotokatalitik.

1.4 Manfaat Penelitian

Penelitian ini diharapkan dapat memberikan kontribusi pada pengembangan material katalis untuk aplikasi remediasi lingkungan khususnya fotodegradasi zat warna dalam air melalui *Advanced Oxidation Process* (AOP). Secara khusus, temuan dari penelitian ini diharapkan dapat menjadi rujukan metode sintesis nanokomposit ZnO/NiO yang ekonomis, sederhana dan mudah, namun disisi lain memiliki aktifitas fotokatalitik yang tinggi.

1.5 Struktur Organisasi Tesis

Tesis ini terdiri atas Bab I berisi tentang pendahuluan yang meliputi latar belakang, rumusan masalah, tujuan penelitian, manfaat penelitian dan struktur organisasi tesis. Bab II berisi tentang kajian pustaka meliputi nanopartikel ZnO, metode hidrotermal, nanopartikel NiO, metode *green co-precipitation*, nanokomposit, metode ultrasonikasi, karakterisasi ZnO, NiO dan ZnO/NiO, limbah zat warna organik, fotokatalis dan mekanisme. Bab III berisi tentang metode, alat, bahan dan cara kerja penelitian. Bab IV berisi tentang temuan dan pembahasan. Bab V berisi tentang simpulan, implikasi dan rekomendasi. Pada tesis ini juga berisi lampiran yang menyertakan data-data serta gambar yang tidak ditampilkan pada bab sebelumnya.