

BAB I

PENDAHULUAN

I.1 Latar Belakang

Produksi pewarna sintetis meningkat karena permintaannya yang tinggi, terutama di industri tekstil dan pakaian (Drumond dkk., 2013). Sektor tekstil menghasilkan sekitar 749 ton pewarna sintetis setiap tahun, dengan sekitar 10% zat warna dilepaskan ke lingkungan sebagai limbah (Al-Buriahi dkk., 2022). Pewarna sintetis tetap berada di lingkungan fisik karena sebagian besar dari pewarna tersebut sulit diurai secara biologis (Cheng dkk., 2020) dan biasanya tidak dihilangkan selama proses pengolahan air konvensional. Dengan demikian, zat bertahan di lingkungan karena stabilitasnya yang tinggi terhadap suhu, cahaya, air, dan zat lain. Oleh karena itu, masalah ini menjadi ancaman bagi komponen biotik di lingkungan (Sharma dkk., 2021).

Berbagai teknologi telah diimplementasikan dalam pengolahan air limbah, seperti adsorpsi (Akbari dkk., 2020), oksidasi fotokatalitik (Saravanan dkk., 2013) dan katalisis gelombang mikro (Wang dkk., 2021). Teknologi fotokatalitik memiliki keuntungan yang sangat menjanjikan karena biaya rendah dan ramah lingkungan (Zhu dkk., 2010). Semikonduktor fotokatalis berbasis nano-oksida dari beberapa jenis logam telah banyak diteliti (Cheng dkk., 2019). Nanomaterial ZnO menjadi bahan fotokatalis yang populer karena sifat fisiknya, stabilitas kimia, karakteristik fotolistrik, sumber daya yang melimpah, tidak beracun, dan harganya yang rendah (Mahajan dkk., 2020). ZnO memiliki beberapa kekurangan seperti mudah mengalami fotokorosi, celah pita yang besar, dan rekombinasi internal yang

cepat dari pasangan elektron-lubang yang tereksitasi sehingga membuat ZnO murni memiliki efisiensi fotokatalitik yang sangat rendah.

Berdasarkan kajian literatur, penggabungan ZnO dengan CuO dapat meningkatkan sifat fotokatalitik karena respons dinamis yang cepat dan penyerapan pita lebar. Penggabungan kedua semikonduktor tersebut dapat mengurangi lebar celah pita dan memperluas rentang respons spektral secara efektif melalui interaksi dua tingkat energi yang berbeda (Cao dkk., 2014). Hal ini menunjukkan efek degradasi yang tinggi pada molekul zat warna seperti metilen biru, tetapi probabilitas rekombinasi elektron-*hole* pada strukturnya meningkat (Yu dkk., 2017). Langkah penting untuk meningkatkan kinerja fotokatalitik komposit ZnO/CuO yaitu meningkatkan efisiensi transfer elektron pada pita konduksi dan penghambatan rekombinasi elektron-*hole*.

Grafena oksida (GO) adalah sejenis material dua dimensi yang dibentuk oleh hibridisasi atom karbon dalam orbit elektron sp^2 . GO memiliki sifat-sifat yang sangat baik seperti konduktivitas, fleksibilitas, kekuatan mekanik, probabilitas transmisi elektron dan luas permukaan spesifik yang besar (Weldegebrieal, 2020). GO memiliki beragam aplikasi di berbagai bidang seperti seperti separator, adsorben, fotokatalisis, sensor, dan aplikasi biomedis (Palomba dkk., 2022). Lembaran Grafena cenderung ditumpuk ulang atau diagregasi karena gaya *Van der Waals* yang dimiliki, sehingga menghasilkan luas permukaan spesifik aktual dan konduktivitas listrik yang rendah. Oleh karena itu, material GO cocok untuk meningkatkan sifat fotokatalitik dan dispersibilitas material ZnO/CuO.

Material ZnO, CuO, dan GO disintesis melalui metode terpisah, kemudian ketiga material tersebut dicampurkan menggunakan metode sonikasi. GO ditambahkan sebagai *support material* untuk meningkatkan sifat fungsional konduktivitas supaya meningkatkan efisiensi fotokatalis. Lembaran GO disintesis dengan menggunakan metode *modified hummers*. Metode tersebut mampu menghasilkan GO dengan tingkat oksidasi lebih tinggi, ukuran lembaran yang lebih kecil, serta dispersi yang lebih baik dalam pelarut polar, yang sangat penting untuk aplikasi dalam kimia material, komposit, dan teknologi lingkungan (Marcano dkk., 2010). Nanopartikel ZnO dan CuO dapat disintesis dengan beberapa metode diantaranya seperti sol gel, hidrotermal, anodisasi (Venkatachalam dkk., 2013), *wet milling* (Huamán dkk., 2014), dan *wet chemical route* (Raja & Deepa, 2015). ZnO dan CuO disintesis menggunakan metode presipitasi yang memiliki kelebihan diantaranya yaitu menggunakan suhu yang rendah, peralatan sederhana, proses yang ramah lingkungan serta zat aktif terdispersi halus, dan mudah mengendalikan ukuran partikel seperti yang diinginkan (Alvionita & Astuti, 2017).

Berdasarkan uraian di atas, penelitian mengenai semikonduktor ZnO/CuO yang ditambahkan GO sebagai material pendukung untuk fotokatalis dalam degradasi polutan organik metilen biru belum pernah dilakukan sebelumnya. Oleh karena itu, penelitian ini bertujuan untuk mensintesis dan menentukan karakteristik komposit ZnO/CuO/GO untuk diaplikasikan sebagai fotokatalis dalam degradasi polutan organik metilen biru. Penentuan kondisi optimal degradasi melalui proses fotokatalisis dilakukan dengan variasi waktu dan konsentrasi metilen biru.

I.2 Tujuan Penelitian

Tujuan dari penelitian ini adalah:

1. Mensintesis ZnO-CuO dengan metode presipitasi, GO dengan metode hummers termodifikasi, dan sintesis komposit ZnO/CuO/GO dengan sonikasi.
2. Menentukan karakteristik hasil sintesis ZnO, CuO, GO, dan ZnO/CuO/GO dengan FTIR, XRD dan UV-Vis DRS.
3. Menganalisis efektivitas dari kinetika reaksi ZnO/CuO/GO dalam degradasi metilen biru secara fotokatalitik.

BAB II

TINJAUAN PUSTAKA

II.1 ZnO/CuO

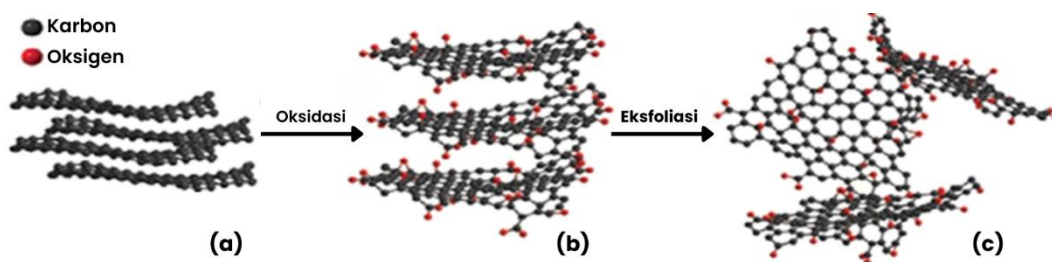
Nanokomposit ZnO/CuO merupakan material *heterojunction* yang terbentuk dari kombinasi seng oksida (ZnO, semikonduktor tipe-n) dan tembaga oksida (CuO, tipe-p). Kombinasi ini menghasilkan sistem p-n yang mampu meningkatkan efisiensi pemisahan muatan dan memperlambat rekombinasi pasangan elektron-*hole*, sehingga meningkatkan kinerja material dalam berbagai aplikasi (Das & Srivastava, 2018). ZnO memiliki celah pita lebar ($\sim 3,37$ eV) dan stabilitas kimia yang tinggi. CuO memiliki celah pita sempit ($\sim 1,2\text{--}1,9$ eV) dan mampu menyerap cahaya tampak. Nanokomposit dari kedua material ini saling melengkapi dalam menghasilkan respons fotokatalitik dan sensorik yang lebih baik dibandingkan material tunggal seperti penyerapan cahaya pada rentang panjang gelombang yang lebih lebar (Liu dkk., 2013; Zhao dkk., 2015).

Aplikasi utama ZnO/CuO meliputi fotokatalis untuk degradasi polutan organik, sensor gas, serta agen antibakteri. Kinerja tinggi nanokomposit tersebut berkaitan dengan luas permukaan spesifik, transfer muatan yang efisien, dan kemampuan membentuk radikal hidroksil dan superoksida ketika disinari (Das & Srivastava, 2018). Metode yang umum digunakan untuk sintesis ZnO/CuO seperti kopresipitasi, sol-gel, dan hidrotermal. Metode sintesis yang digunakan sangat berpengaruh terhadap struktur, morfologi, dan sifat kimia nanokomposit ZnO/CuO (Liu dkk., 2013).

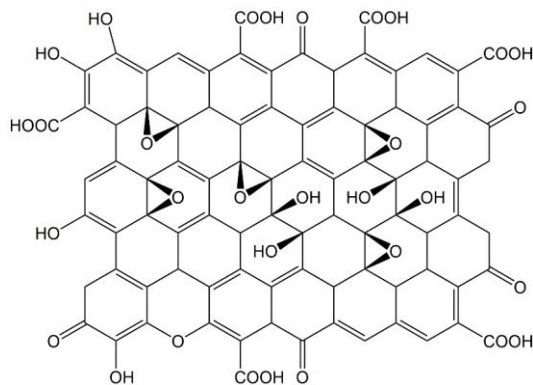
II.2 Grafena Oksida (GO)

Grafena oksida (GO) adalah material dua dimensi yang terdiri dari satu lapisan atom karbon yang tersusun dalam kisi sarang lebah. Struktur GO dapat dilihat pada gambar II.1c. GO Memiliki gugus fungsi hidroksil (C-OH), karboksil (-COOH), dan epoksi (COC) pada permukaan dan tepinya pada gambar II.2 (Anagnostou dkk., 2020). Gugus fungsi ini memberikan sifat hidrofilik, yang memudahkan integrasi GO ke dalam berbagai matriks dan mendukung beragam aplikasi. GO disintesis dari material utama yaitu grafit dengan struktur lapisan bertumpuk gambar II.1a. Proses oksidasi grafit menghasilkan grafit oksida dengan struktur berlapis dan terdapat beberapa gugus fungsional, dapat dilihat pada gambar II.1b. Proses eksfoliasi selanjutnya dilakukan untuk mengubahnya menjadi lapisan tunggal. Lapisan tunggal GO menunjukkan sifat elektronik yang dimodifikasi karena adanya gugus teroksigenasi (Saxena dkk., 2011).

GO sering digunakan sebagai pendukung (*support*) bagi partikel logam, semikonduktor, maupun polimer. Permukaan GO yang kaya akan gugus fungsional memungkinkan terjadinya ikatan kimia atau interaksi elektrostatik dengan berbagai jenis material. Gugus fungsi yang beragam meningkatkan kestabilan dan aktivitas komposit yang dihasilkan (Pei & Cheng, 2012).



Gambar II. 1 Struktur molekul (a) grafit, (b) grafit oksida, dan (c) grafena oksida



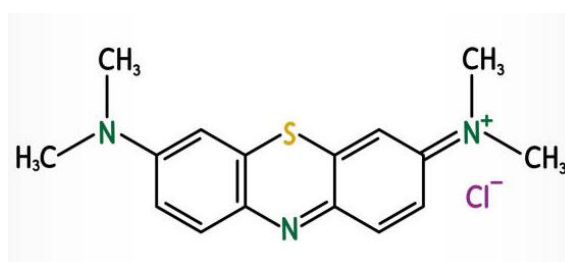
Gambar II. 2 Gugus fungsi pada Grafena oksida

II.3 Metilen Biru

Metilen biru (3,7-bis(dimetilamino) fenotiazin klorida atau metiltionium klorida) termasuk dalam golongan zat warna kationik. Senyawa ini memiliki struktur aromatik kompleks dengan gugus fenotiazin, yang membuatnya mampu menyerap cahaya, terutama pada panjang gelombang sekitar 664 nm. Struktur metilen biru dapat dilihat pada gambar II.3. Metilen biru merupakan salah satu pewarna sintetis yang banyak diaplikasikan pada bidang tekstil sebagai pewarna kertas, wol, sutra, dan katun (Khodaie dkk., 2013). Metilen biru juga digunakan dalam jumlah besar pada bidang industri pangan, kosmetik, dan farmasi untuk produksinya (Dardouri & Sghaier, 2017). Dalam bidang kesehatan metilen biru telah terbukti memiliki beberapa efek pengobatan, namun efek tersebut terjadi jika digunakan secara aman sesuai petunjuk/resep klinis (Ginimuge & Jyothi, 2010).

Sifat kimia metilen biru yang stabil dan sulit terurai secara alami menjadikannya sebagai kontaminan berbahaya dalam limbah industri. Pelepasan air limbah pewarna metilen biru yang tidak diolah industri ke lingkungan perairan tidak hanya mengubah warna air, tetapi juga menghambat penetrasi cahaya matahari ke dalam air, sehingga mengganggu fotosintesis fitoplankton dan organisme air

lainnya. Selain itu, metilen biru bersifat toksik dan dapat menyebabkan gangguan fisiologis pada ikan dan organisme akuatik lainnya, sedangkan pada tanaman mengakibatkan penghambatan pertumbuhan, pengurangan pigmen, dan kandungan protein tanaman (Krishna dkk., 2021). Dengan demikian, efek negatif yang terkait dengan air limbah yang mengandung pewarna metilen biru perlu dilakukan pengelolaan yang efektif sebelum dibuang ke lingkungan.

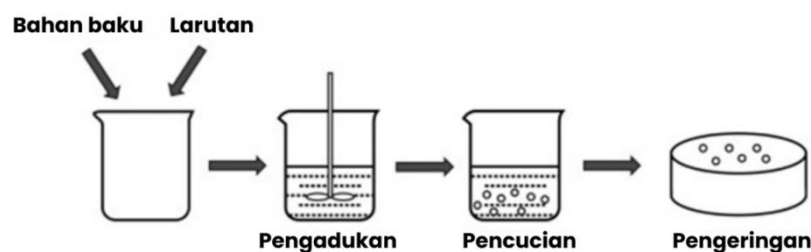


Gambar II. 3 Struktur metilen biru

II.4 Presipitasi

Presipitasi dalam sintesis nanopartikel dilakukan dengan menambahkan konsentrasi reduktor yang disesuaikan contohnya seperti asam askorbat, natrium hidroksida, natrium borohidrat ke dalam larutan bahan baku. Skema sintesis dengan metode presipitasi dapat dilihat pada Gambar II.4. Metode sintesis dengan presipitasi merupakan metode yang memiliki banyak keuntungan seperti mudah diproduksi dan ukuran partikel yang diperoleh dapat dikontrol dengan mudah (Munfarida dkk., 2016). Selain itu, waktu kontak yang cukup antara reagen dan ion logam sangat diperlukan agar reaksi berlangsung sempurna. Oleh karena itu, waktu pengendapan yang lebih lama umumnya menghasilkan jumlah endapan yang lebih banyak karena adanya peningkatan waktu kontak antara ion logam dan ion OH^- dalam sistem (Ninla, 2019).

Suhu dan proses kalsinasi juga mempengaruhi pembentukan nanopartikel (Manzoor dkk., 2015). Area yang pertama kali bersentuhan dengan presipitan memiliki nilai pH sesaat yang tinggi dalam suatu sistem larutan. Area tersebut cenderung menyebabkan aglomerasi atau komponen yang tidak homogen (Yang & Xia, 2023). Kondisi tersebut dapat dihindari dengan menambahkan agen *capping*. Agen *capping* memiliki peran untuk mencegah aglomerasi, mengontrol ukuran dan morfologi partikel (Ravichandran dkk., 2010).



Gambar II. 4 Skema metode presipitasi

II.5 Metode Hummers Termodifikasi

Metode Hummers merupakan teknik sintesis grafena oksida (GO) yang pertama kali dikembangkan pada tahun 1958 oleh Hummers dan Offeman, dengan menggunakan kalium permanganat (KMnO_4) dan natrium nitrat (NaNO_3) dalam pelarut asam sulfat pekat (H_2SO_4) untuk mengoksidasi grafit. Metode ini cukup efektif dalam menghasilkan GO, namun proses tersebut menghasilkan gas NO_x yang bersifat toksik dan tidak ramah lingkungan. Grafena oksida yang dihasilkan memiliki tingkat oksidasi masih terbatas, dan sisa-sisa mangan (Mn) masih sulit dihilangkan dari produk akhir (Hummers & Offeman, 1958).

Pengembangan dilakukan untuk mengatasi keterbatasan tersebut yang dikenal sebagai metode hummers termodifikasi (*modified hummers method*).

Metode tersebut melakukan penghilangan penggunaan natrium nitrat (NaNO_3) untuk meningkatkan keamanan dan efisiensi oksidasi (Marcano dkk., 2010). Modifikasi lainnya meliputi variasi waktu reaksi dan suhu. Metode Hummers termodifikasi mampu menghasilkan GO dengan tingkat oksidasi lebih tinggi, ukuran lembaran yang lebih kecil, serta dispersi yang lebih baik dalam pelarut polar, yang sangat penting untuk aplikasi dalam kimia material, komposit, dan teknologi lingkungan (Adetayo dkk., 2019). Adapun perbedaan dari metode hummers dengan metode hummers termodifikasi dijelaskan dalam tabel II.1 (Nikam dkk., 2025).

Tabel II. 1 Perbedaan metode hummers dengan metode hummers termodifikasi

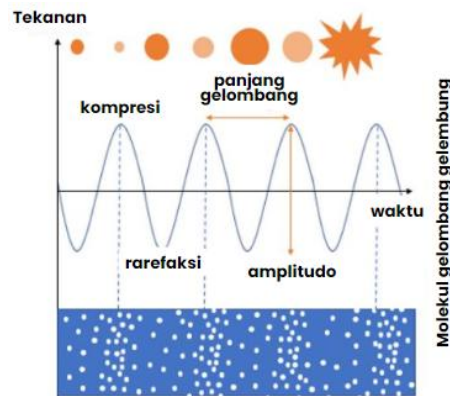
Aspek	Metode hummers	Metode hummers termodifikasi
Toksisitas	Ya	Tidak
Oksidan	KMnO_4 , H_2SO_4 , NaNO_3	KMnO_4 , H_2SO_4
C/O	2,25	1,3
Waktu	2 hari - 8 jam	2 hari - 4 jam
Jarak lapisan	6,6 Å	6,9 Å
Kelebihan	- Tingkat oksidasi yang lebih tinggi - <i>Yield</i> tinggi - Performa sedang	- Peningkatan tingkat oksidasi dan efisiensi - Peningkatan <i>yield</i> - Performa yang lebih tinggi
Kekurangan	- Masalah lingkungan dan keselamatan - Biaya lebih tinggi - <i>Yield</i> lebih rendah	- Peningkatan kompleksitas - Masalah lingkungan dan keselamatan
Keterbatasan	- Oksidasi tidak sempurna - Cacat struktur yang tinggi - Penggunaan bahan kimia berbahaya - Konduktivitas lebih rendah - Tidak ramah lingkungan	- Proses yang berlangsung lama (pemisahan dan pemurnian)

II.6 Sonikasi

Sonikasi merupakan proses pemberian energi ultrasonik ke dalam suatu larutan untuk membantu mencampur atau mendispersikan partikel di dalamnya. Di laboratorium, proses ini biasanya dilakukan menggunakan alat khusus seperti bak

ultrasonik atau probe ultrasonik, yang sering disebut sebagai sonikator. Pada gambar II.5 saat gelombang suara merambat melalui cairan, terbentuk siklus tekanan tinggi (kompresi) dan tekanan rendah (rarefaksi) secara bergantian, tergantung pada frekuensi gelombang (Patra dkk., 2022). Dalam fase tekanan rendah, gelombang ultrasonik dengan intensitas tinggi membentuk gelembung-gelembung kecil berisi udara di dalam larutan. Gelembung ini terus membesar hingga mencapai batas ketahanannya, lalu meledak secara tiba-tiba saat fase tekanan tinggi. Ledakan inilah yang dikenal sebagai kavitasi, yaitu suatu fenomena yang menghasilkan tekanan mekanis cukup kuat untuk mengatasi gaya tarik elektrostatis antar partikel. Akibatnya, partikel-partikel besar dapat terpecah menjadi lebih kecil, terutama saat gelembung kavitasi memecah di dekat atau pada permukaan partikel tersebut (Marcio, 2015).

Penerapan dispersi ultrasonik pada nanopartikel memberikan berbagai efek positif. Salah satu manfaat utamanya adalah kemampuan untuk mendispersikan partikel secara merata dalam larutan, sehingga membantu memecah penggumpalan partikel (aglomerat). Penggunaan gelombang ultrasonik selama proses sintesis juga terbukti efektif dalam menghasilkan partikel berukuran lebih kecil dengan distribusi ukuran yang lebih seragam. Proses kavitasi ultrasonik berperan dalam meningkatkan perpindahan massa di permukaan partikel, yang dapat dimanfaatkan untuk meningkatkan fungsionalisasi permukaan, terutama pada material yang memiliki luas permukaan spesifik tinggi. Rentang umum ultrasonik frekuensi tinggi adalah 1–3 MHz, dan ultrasonik frekuensi rendah 20–100 kHz (Zhao dkk., 2023).

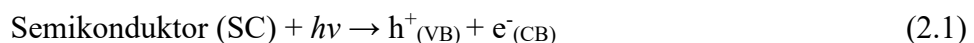


Gambar II. 5 Efek kavitasi

II.7 Fotokatalisis

Fotokatalisis merupakan suatu proses yang memanfaatkan fotokatalis untuk mempercepat reaksi kimia ketika disinari cahaya, baik itu sinar ultraviolet (UV) maupun cahaya tampak. Material fotokatalis memiliki kemampuan untuk mengkonversi energi cahaya menjadi energi kimia yang dapat digunakan untuk menguraikan senyawa organik berbahaya menjadi produk yang lebih aman. Proses ini sangat penting dalam pengolahan limbah dan pemurnian air, di mana fotokatalis dapat secara signifikan menurunkan konsentrasi polutan (Lilahi dkk., 2020).

Selama proses fotokatalisis, semikonduktor (fotokatalis) menyerap energi ($h\nu$) yang sama dengan atau lebih besar dari celah pita (E_g), yang menyebabkan elektron tereksitasi dari pita valensi (VB) ke pita konduksi (CB). Elektron yang terjaga di pita konduksi dapat terlibat dalam reaksi redoks. Seluruh elektron berada di pita valensi dengan energi yang lebih rendah, sementara pita konduksi kosong dan memiliki energi yang lebih tinggi pada suhu nol mutlak (Gimenez dkk., 2023). Adapun reaksi fotoeksitasi digambarkan pada persamaan (2.1).



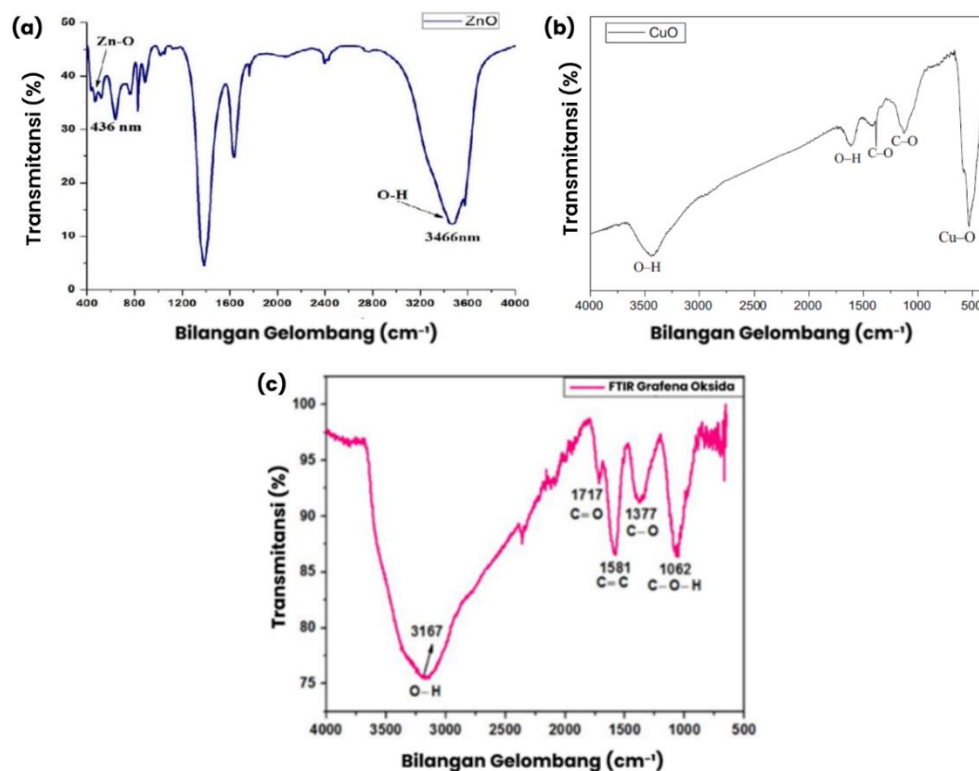
Elektron dan lubang (*hole*) berkontribusi dalam reaksi redoks dengan molekul organik yang menempel pada permukaan semikonduktor, yang menghasilkan spesies radikal. Lubang yang ada di pita valensi dapat menangkap ion hidroksida (OH) atau molekul air (H₂O), yang kemudian membentuk radikal hidroksil (-OH) yang sangat reaktif. Elektron yang berada di pita konduksi dapat terperangkap oleh molekul oksigen (O₂), menghasilkan radikal superoksida (O₂•⁻) dan oksidator penting lainnya. Radikal hidroksil dan superoksida ini berfungsi dalam memecah polutan organik menjadi produk yang lebih sederhana, seperti CO₂, H₂O, dan ion anorganik. Proses pembentukan radikal superoksida dari elektron yang diambil oleh oksigen adalah langkah penting dalam menghasilkan spesies oksidator dan mencegah terjadinya rekombinasi antara elektron dan lubang (Mamba & Mishra, 2016). Efisiensi fotokatalitik dapat ditingkatkan melalui modifikasi permukaan fotokatalis, seperti *doping* dengan logam transisi yang dapat memperpanjang waktu hidup pasangan elektron-*hole* dan meningkatkan aktivitas dalam berbagai kondisi pencahayaan (Jitan dkk., 2020).

II.8 Fourier Transform Infra Red (FTIR)

FTIR telah berkembang pesat dan kini banyak digunakan dalam karakterisasi untuk mengidentifikasi komposisi campuran, menentukan material, serta memahami struktur molekul dari suatu senyawa. Proses ini melibatkan penggunaan radiasi elektromagnetik untuk menghasilkan data (Theakstone dkk., 2021). Analisis sampel menggunakan FTIR akan diperoleh hasil berupa spektrum yang mencerminkan senyawa yang diuji. Frekuensi gelombang inframerah

umumnya diukur dalam satuan bilangan gelombang (*wavenumber*), yang menunjukkan jumlah gelombang per sentimeter (cm^{-1}).

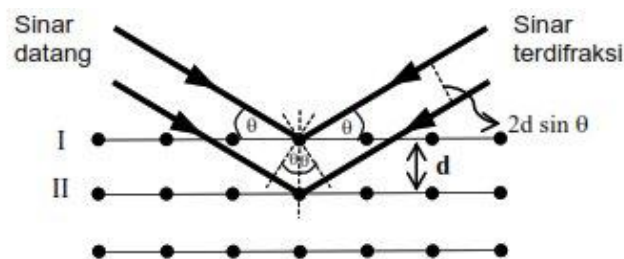
Prinsip kerja FTIR dimulai dengan proses pemeriksaan senyawa yang akan dianalisis, baik dalam bentuk molekul maupun atom. Instrumen ini secara otomatis membagi sinar inframerah menjadi dua jalur. Satu jalur yang melewati sampel dan lainnya yang melalui komparator. Setelah melewati prisma dalam FTIR, sinar tersebut diteruskan ke detektor, yang kemudian mengubah sinar inframerah menjadi sinyal listrik untuk direkam (Pambudi dkk., 2017). Gambar II.6a merupakan contoh Spektra ZnO diidentifikasi memiliki beberapa serapan seperti Zn-O dan O-H (Samreen dkk., 2015). Gambar II.6b Spektra FTIR CuO seperti Cu-O, C-O, dan O-H (Shafiey dan Zamani, 2018). Gambar II.6c Spektra FTIR GO seperti O-H, C=O, C=C, C-O, dan C-O-H (Gul & Alrobei, 2021).



Gambar II. 6 Spektra FTIR (a) ZnO, (b) CuO, dan (c) GO

II.9 X-Ray Diffraction (XRD)

X-ray Diffraction (XRD) merupakan metode yang digunakan untuk menentukan struktur kristal suatu padatan dengan prinsip penghamburan sinar-X. Sinar-X merupakan radiasi elektromagnetik yang memiliki panjang gelombang sekitar 0,01-10 nm yang berasal dari penembakan logam dengan elektron berenergi tinggi. Sinar-X pada panjang gelombang tertentu akan mengenai sampel kristal, kemudian dipantulkan oleh bidang-bidang atom yang tersusun secara teratur dalam kisi kristal. Apabila sinar dilewatkan ke permukaan kristal, maka sebagian dari sinar tersebut akan dihamburkan dan sebagian lagi diteruskan menuju lapisan selanjutnya. Sinar yang dihamburkan akan berinterferensi secara konstruktif dan destruktif (Saini & Kaur, 2021). Interferensi konstruktif sinar-X terjadi ketika sinar yang tersebar bergerak sejajar, baik secara paralel maupun sebagai kelipatan bilangan bulat dari panjang gelombang. Sinar-X yang terdifraksi ini selanjutnya dideteksi oleh alat pendeteksi dan muncul sebagai puncak dalam pola difraksi. Semakin tinggi tingkat struktur kristal dalam sampel, semakin besar pula kekuatan difraksi yang ditunjukkan oleh intensitas puncak pada difraktogram (Bunaciu dkk., 2015; Sriatun dkk., 2017). Difraksi sinar-X pada instrumen XRD digambarkan pada gambar II.5 (Alfarisa dkk., 2018).



Gambar II. 7 Proses difraksi sinar pada sampel XRD

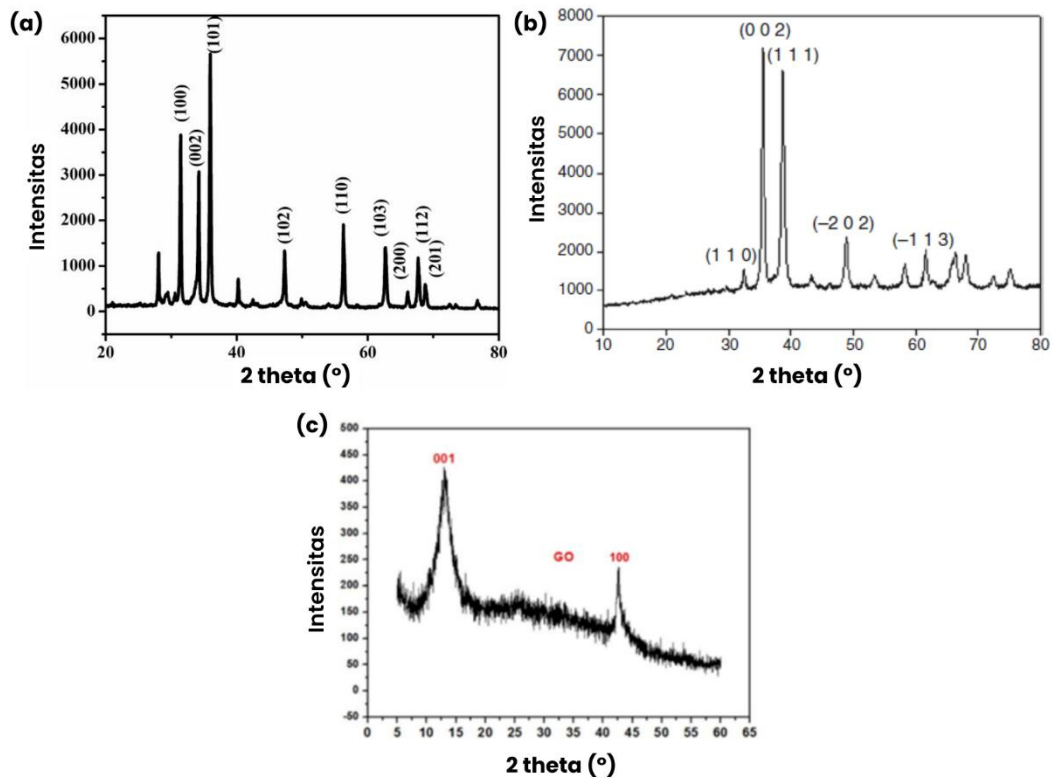
Pola difraktogram yang dihasilkan pada kristal, dapat digunakan untuk mengamati berbagai informasi tentang struktur material, termasuk ukuran kristal, parameter kisi, dan volume unit sel dari sampel yang diuji. Persamaan hukum *Bragg* digunakan untuk mempelajari perubahan struktur sampel dengan cara menghitung perubahan nilai jarak antar lapisan (Saini & Kaur, 2021).

$$n \lambda = 2d \sin \theta \quad (2.2)$$

XRD dapat pula digunakan untuk menghitung ukuran partikel dengan menggunakan persamaan *Debye Scherrer* sebagai berikut (Saini & Kaur, 2021).

$$D = \frac{K \lambda}{\beta \cos \theta} \quad (2.3)$$

n merupakan orde difraksi ($n = 1, 2, 3, \dots$), d adalah jarak bidang kisi (nm), D adalah Ukuran kristal (nm), k adalah konstanta scherrer (0,9), λ adalah panjang gelombang sinar-X (nm), β adalah nilai FWHM (*Full Width Half Maximum*) dan θ adalah sudut difraksi ($^{\circ}$). Gambar II.8a merupakan pola difraksi khas dari ZnO (Kalpanan dkk., 2018), gambar II.6b merupakan pola difraksi khas dari CuO (Shafiey dan Zamani, 2018), dan Gambar II.6c merupakan pola difraksi grafena oksida yang memiliki ciri khas yaitu adanya puncak difraksi pada posisi $2\theta = 9,5-10,9^{\circ}$ (Rafitasari dkk., 2016).



Gambar II. 8 Difraktogram (a) ZnO, (b) CuO, dan (c) GO

II.10 *Diffuse Reflectance Spectroscopy* UV-Vis (DRS UV)

Pembahasan material semikonduktor dikenal istilah pita valensi dan pita konduksi, di mana kedua istilah tersebut berperan besar dalam bidang semikonduktor. Jarak antara pita valensi dan pita konduksi disebut dengan celah pita atau *band gap*. Band gap ini menunjukkan besaran energi yang dibutuhkan suatu elektron agar mampu tereksitasi dari pita valensi menuju ke pita konduksi (Rana dkk., 2024).

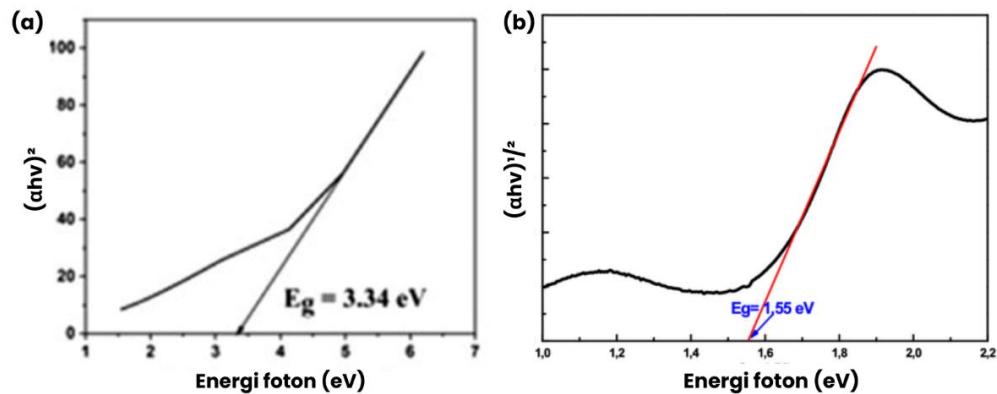
Salah satu teknik yang digunakan untuk mengukur besarnya celah pita, adalah DRS-UV. Instrumen ini bekerja dengan cara mengarahkan berkas cahaya UV-Vis ke sampel pada sudut tertentu, kemudian mengamati cahaya yang dipantulkan. Ketika suatu material terkena gelombang elektromagnetik, elektron di

dalamnya akan menyerap foton. Terdapat tiga proses interaksi antara foton dan elektron yang terjadi dalam material, yaitu penyerapan, emisi spontan, dan emisi terinduksi (Khairurrijal & Abdullah, 2009). Selanjutnya data DRS UV-Vis yang diperoleh dapat diolah menggunakan persamaan *Kubelka Munk* (Kang dkk., 2018) maupun *Tauc Plot* (Jumardin dkk., 2021) untuk menghitung nilai *band gap* energi dari senyawa yang diidentifikasi (Haryński dkk., 2022).

$$\text{Tauc plot} : [\alpha hv]^{\frac{1}{n}} = A(hv - E_g) \quad (2.4)$$

$$\text{Kubelka-munk} : F(R) = \frac{(1 - R)^2}{2R} \quad (2.5)$$

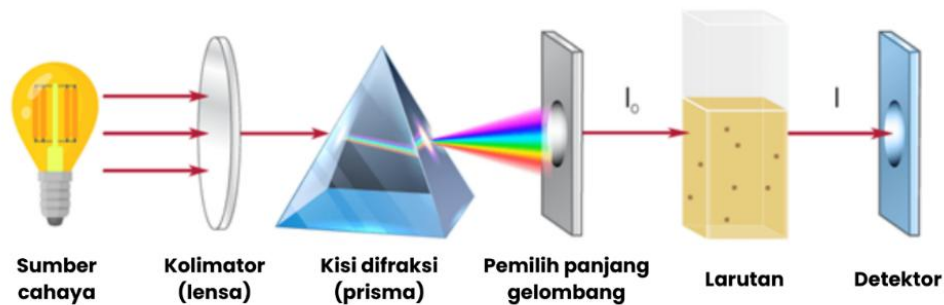
Metode *Tauc plot* digunakan untuk menggambarkan hubungan antara energi foton dari sinar pengekstasi dan energi celah pita, yang diperoleh dari grafik hubungan antara hv (eV) vs $(\alpha hv)^{1/n}$, dimana hv adalah energi foton (eV), α adalah koefisien absorpsi, A adalah konstanta proporsional, E_g adalah energi celah pita, $n = \frac{1}{2}$ untuk *direct transition semiconductor* atau $n = 2$ untuk *indirect transition semiconductor* (Torrent & Barron, 2008). Perhitungan metode *Kubelka-Munk* dilakukan pada setiap hasil yang berupa spektrum panjang gelombang vs reflektansi R (%). Grafik yang menunjukkan hubungan antara hv (eV) dan $(F(R)hv)$, di mana $F(R)$ adalah Faktor Kubelka-Munk dan R adalah nilai reflektansi yang terukur. Penentuan energi celah pita menjadi faktor penting dalam memperkirakan sifat fotokatalitik suatu semikonduktor (Makuła dkk., 2018). Gambar II.9a Grafik *Tauc plot* ZnO diperoleh *band gap* sebesar 3,34 eV (Aga dkk., 2022) dan Gambar II.9b *band gap* CuO sebesar 1,55 eV (Soraya dkk., 2022).



Gambar II. 9 Energi celah pita (a) ZnO dan (b) CuO

II.11 Spektrofotometri UV-Vis

Spektrofotometri ultraviolet-tampak (UV-Vis) merupakan metode analisis yang banyak digunakan karena dapat mengukur konsentrasi sampel dalam cairan bening. Spektrofotometri UV-Vis merupakan teknik karakterisasi yang umum digunakan adalah pengukuran absorbansi dalam rentang UV (0-400 nm) dan cahaya tampak (400-800 nm). Spektrofotometri UV-Vis bekerja berdasarkan prinsip interaksi antara cahaya dengan molekul dan atom. Ketika cahaya mengenai sampel, beberapa foton akan diserap, sementara yang lainnya akan dipantulkan atau dipancarkan (Iqbal & Kasman, 2016). Radiasi elektromagnetik dari instrumen akan diserap oleh analit. Energi dalam bentuk radiasi elektromagnetik yang ditransfer melewati sampel akan mengalami penurunan. Jumlah penurunan daya radiasi sebanding dengan penurunan konsentrasi sampel yang diuji. Bagian - bagian utama spektrofotometer UV-Vis terdapat pada gambar II.10 (Workneh dkk., 2024).



Gambar II. 10 Skema spektrofotometer UV-Vis

Spektrofotometer UV-Vis dapat digunakan untuk mengukur konsentrasi senyawa, menganalisis struktur molekul, dan menentukan konsentrasi ion dalam larutan. Hukum *Lambert-Beer* adalah prinsip dasar yang digunakan dalam alat spektrofotometer UV-Vis. Hukum tersebut menjelaskan bahwa saat suatu senyawa dilewati oleh cahaya monokromatik (cahaya dengan satu panjang gelombang) sebagian cahaya akan diserap oleh senyawa tersebut, sebagian dipantulkan, dan sebagian lainnya dipancarkan (Ahriani dkk., 2021). Hukum *Lambert-Beer* menjadi dasar aspek kuantitatif spektrofotometri UV-Vis karena konsentrasi dapat dihitung berdasarkan rumus berikut ini (Prihhapso dkk., 2020):

$$A = \varepsilon \cdot b \cdot c \quad (2.6)$$

Menghitung banyaknya cahaya yang dihamburkan dapat menggunakan rumus :

$$T = \frac{I_t}{I_0} \quad (2.7)$$

$$\%T = \frac{I_t}{I_0} \times 100\% \quad (2.8)$$

A merupakan absorbansi, ε adalah tetapan absorptivitas ($M^{-1}cm^{-1}$), b merupakan tebal kuvet (cm), c merupakan konsentrasi larutan (M), I_0 merupakan intensitas cahaya yang datang, I_t merupakan intensitas cahaya setelah melewati sampel, dan T adalah transmitansi.

II.12 Kinetika Fotodegradasi

Ada 3 model kinetik fotodegradasi yang biasa digunakan yaitu kinetika orde nol, satu dan dua.

II.11.1 Persamaan Orde Nol

Kinetika orde nol menyatakan laju reaksi tidak bergantung pada konsentrasi polutan, dapat dijelaskan melalui persamaan 2.9 Sampai dengan 2.12 Sebagai berikut:

$$\frac{d[C]}{dt} = -k \quad (2.9)$$

Persamaan di atas ditata ulang menjadi:

$$\int_{[C]_0}^{[C]} dC = -k \int_0^t dt \quad (2.10)$$

$$C_t = C_0 - kt \quad (2.11)$$

Dan diperoleh hasilnya yaitu:

$$C_0 - C_t = kt \quad (2.12)$$

Pada kinetika orde satu, t merupakan waktu, $[C]_0$ merupakan konsentrasi di saat $t = 0$, dan $[C]$ merupakan konsentrasi saat pada t tertentu.

II.11.2 Persamaan Orde Satu

Kinetika orde satu menyatakan laju reaksi sebanding langsung dengan konsentrasi polutan, dapat dijelaskan melalui persamaan 2.13 sampai dengan 2.18 Sebagai berikut:

$$-\frac{d[C]}{dt} = k[C]^1 \quad (2.13)$$

$$\text{Persamaan di atas ditata ulang menjadi:} \quad (2.14)$$

$$\frac{d[C]}{[C]} = -k dt \quad (2.15)$$

Persamaan tersebut dapat diintegrasikan secara langsung karena awalnya (pada $t = 0$) diperoleh konsentrasinya adalah $[C]_0$, maka pada waktu t didapatkan konsentrasinya adalah $[C]$, hal ini dapat dituliskan:

$$\int_{[C]_0}^{[C]} \frac{d[C]}{[C]^1} = \int_0^t k dt \quad (2.16)$$

Dan diperoleh hasilnya yaitu: (2.17)

$$\ln \frac{[C]_0}{[C]} = kt \quad (2.18)$$

Pada kinetika orde satu, t merupakan waktu, $[C]_0$ merupakan konsentrasi di saat $t = 0$, dan $[C]$ merupakan konsentrasi saat pada t tertentu.

II.11.3 Persamaan Orde dua

Kinetika orde dua menyatakan laju reaksi bergantung kuadrat terhadap konsentrasi polutan, dapat dijelaskan melalui persamaan 2.19 sampai dengan 2.21 Sebagai berikut:

$$-\frac{d[C]}{dt} = k[C]^2 \quad (2.19)$$

Persamaan di atas ditata ulang menjadi:

$$\int_{[C]_0}^{[C]} \frac{d[C]}{[C]^2} = \int_0^t k dt \quad (2.20)$$

Hasil integrasinya adalah:

$$\frac{1}{[C]} - \frac{1}{[C]_0} = kt \quad (2.21)$$

Dan diperoleh hasilnya yaitu:

Pada kinetika orde dua, t merupakan waktu, $[C]_0$ merupakan konsentrasi di saat $t = 0$, dan $[C]$ merupakan konsentrasi saat pada t tertentu.