

**DEGRADASI ZAT WARNA *METHYLENE BLUE*  
MENGUNAKAN KATALIS ZnO-CuO DENGAN METODE  
FOTOSONOLISIS**



**NILAM  
NIM/TM.17036083/2017**

**PROGRAM STUDI KIMIA  
JURUSAN KIMIA  
FAKULTAS MATEMATIKA DAN ILMU PENGETAHUAN ALAM  
UNIVERSITAS NEGERI PADANG  
2021**

**DEGRADASI ZAT WARNA *METHYLENE BLUE*  
MENGUNAKAN KATALIS ZnO-CuO DENGAN METODE  
FOTOSONOLISIS**

**SKRIPSI**

*Diajukan sebagai salah satu persyaratan guna memperoleh  
gelar Sarjana Sains (S.Si)*



**Oleh:  
NILAM  
NIM/TM.17036083/2017**

**PROGRAM STUDI KIMIA  
JURUSAN KIMIA  
FAKULTAS MATEMATIKA DAN ILMU PENGETAHUAN ALAM  
UNIVERSITAS NEGERI PADANG  
2021**

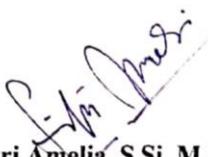
**PERSETUJUAN SKRIPSI**

**DEGRADASI ZAT WARNA *METHYLENE BLUE* MENGGUNAKAN  
KATALIS ZnO-CuO DENGAN METODE FOTOSONOLISIS**

**Nama** : Nilam  
**NIM** : 17036083  
**Program Studi** : Kimia  
**Jurusan** : Kimia  
**Fakultas** : Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam

Padang, Mei 2021

**Mengetahui:**  
**Ketua Jurusan**

  
**Fitri Amelia, S.Si, M.Si, Ph.D**  
**NIP. 19800819 200912 2 002**

**Disetujui oleh:**  
**Dosen Pembimbing**

  
**Hary Sanjaya, S.Si, M.Si**  
**NIP. 19830428 200912 1 007**

**PENGESAHAN UJIAN SKRIPSI**

Nama : Nilam  
NIM : 17036083  
Program Studi : Kimia  
Jurusan : Kimia  
Fakultas : Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam

**DEGRADASI ZAT WARNA METHYLENE BLUE MENGGUNAKAN  
KATALIS ZnO-CuO DENGAN METODE FOTOSONOLISIS**

*Dinyatakan Lulus Setelah dipertahankan di depan Tim Penguji Skripsi  
Program Studi Kimia Jurusan Kimia  
Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam  
Universitas Negeri Padang*

Padang, Mei 2021

**Tim Penguji**

	<b>Nama</b>	<b>Tanda tangan</b>
<b>Ketua</b>	<b>: Hary Sanjaya, S.Si, M.Si</b>	 _____
<b>Anggota</b>	<b>: Dr. Desy Kurniawati, S.Pd, M.Si</b>	 _____
<b>Anggota</b>	<b>: Dr. Fajriah Azra, S.Pd, M.Si</b>	 _____

## SURAT PERNYATAAN

Saya yang bertandatangan dibawah ini :

Nama : Nilam  
NIM : 17036083  
Tempat/Tanggal lahir : Padang/08 Oktober 1999  
Program Studi : Kimia  
Jurusan : Kimia  
Fakultas : Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam  
Judul Skripsi : **Degradasi Zat Warna Methylene Blue  
Menggunakan Katalis ZnO-CuO dengan Metode  
Fotosonolisis**

Dengan ini menyatakan bahwa :

1. Karya tulis/skripsi ini adalah hasil karya saya dan belum pernah diajukan untuk memperoleh gelar akademik (sarjana) baik di UNP maupun perguruan tinggi lainnya.
2. Karya tulis/skripsi ini murni gagasan, rumusan, dan penelitian saya sendiri tanpa bantuan pihak lain kecuali arahan tim pembimbing.
3. Pada karya tulis/skripsi ini tidak terdapat karya atau pendapat yang telah ditulis atau dipublikasikan orang lain kecuali tertulis dengan jelas dicantumkan pada kepustakaan.
4. Karya tulis/skripsi ini sah apabila telah ditandatangani Asli oleh tim pembimbing dan tim penguji.

Pernyataan ini saya buat dengan sungguh-sungguh dan apabila dikemudian hari terdapat penyimpangan dan ketidakbenaran di dalam pernyataan ini, maka saya bersedia menerima **Sanksi Akademik** berupa pencabutan gelar akademik yang telah diperoleh karena karya tulis/skripsi ini, serta sanksi lainnya sesuai dengan norma yang berlaku di perguruan tinggi

Padang, Mei 2021  
Yang menyatakan



Nilam

NIM : 17036083



# DEGRADASI ZAT WARNA *METHYLENE BLUE* MENGUNAKAN KATALIS ZnO-CuO DENGAN METODE FOTOSONOLISIS

Nilam

## ABSTRAK

Zat warna *Methylene blue* ( $C_{16}H_{18}ClN_3S$ ) adalah salah satu pewarna sintetis heterosiklik yang sering digunakan dalam berbagai industri khususnya tekstil, namun memiliki dampak negatif terhadap kualitas air dan lingkungan sekitar, sehingga diperlukan penanganan yang serius dalam pengolahan limbah. Penelitian ini bertujuan untuk mengetahui pengaruh lamanya waktu radiasi dan penambahan doping CuO pada katalis ZnO terhadap degradasi *Methylene blue* dengan metode fotosonolisis. Nilai absorbansi diperoleh menggunakan spektrofotometer UV-Vis. Hasil menunjukkan bahwa larutan *Methylene blue* memiliki panjang gelombang maksimum yaitu 664,0 nm. Waktu maksimum untuk mendegradasi *Methylene blue* dengan katalis ZnO didapatkan pada waktu 120 menit dengan %D 87,95%. Konsentrasi maksimum doping CuO pada ZnO untuk mendegradasi *Methylene blue* selama 120 menit didapatkan pada katalis ZnO-CuO 15% dengan %D 90,33%. Karakterisasi katalis dianalisis menggunakan XRD dan spektrofotometer UV-DRS. Hasil Analisis menggunakan XRD didapatkan katalis ZnO-CuO memiliki struktur *wurtzite* dengan ukuran kristal berkisar antara 14,04 – 32,80 nm. Hasil Analisis menggunakan spektrofotometer UV-DRS didapatkan nilai *band gap* katalis ZnO-CuO yaitu 3,30 eV.

Keywords: Degradasi, *Methylene blue*, ZnO-CuO, Fotosonolisis, *Band gap*

# DEGRADATION OF METHYLENE BLUE DYE USING ZnO-CuO CATALYST WITH PHOTOSYNTHESIS METHOD

Nilam

## ABSTRAK

*Methylene blue* dye (C<sub>16</sub>H<sub>18</sub>ClN<sub>3</sub>S) is one of the heterocyclic synthetic dyes that is often used in various industries, especially textiles, but has a negative impact on water quality and the surrounding environment, so serious handling is needed in waste treatment. This study aims to determine the effect of radiation time and the addition of CuO doping on the ZnO catalyst on the degradation of *Methylene blue* by the method of photosynthesis. The absorbance value was obtained using a UV-Vis spectrophotometer. The results showed that the *Methylene blue* solution had a maximum wavelength of 664.0 nm. The maximum time to degrade *Methylene blue* with ZnO catalyst obtained at the time of 120 minutes with the %D 87.95%. The maximum concentration of doping CuO on ZnO to degrade *Methylene blue* for 120 minutes obtained on the catalyst ZnO-CuO 15% with the %D 90.33%. The catalyst characterization was analyzed using XRD and UV-DRS spectrophotometer. Analysis using XRD obtained ZnO-CuO catalysts have wurtzite structure with crystal size ranged from 14.04 - 32.80 nm. Analysis using UV-DRS obtained the value of the band gap of ZnO-CuO catalyst is 3.30 eV.

Keywords: Degradation, Methylene blue, ZnO-CuO, Photosynthesis, Band gap

## KATA PENGANTAR

Alhamdulillahirabbil'alamin segala puji dan syukur penulis ucapkan atas kehadiran Allah SWT yang telah memberikan rahmat dan hidayah-Nya, sehingga penulis dapat menyelesaikan Tugas Akhir yang berjudul “**Degradasi Zat Warna Methylene Blue Menggunakan Katalis ZnO-CuO Dengan Metode Fotosonolisis**”. Shalawat beserta salam untuk Nabi Muhammad SAW yang telah memberikan tauladan dalam setiap aktivitas kita.

Skripsi ini penulis ajukan guna melengkapi dan memenuhi persyaratan untuk mata kuliah pada Program Studi Kimia Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam Universitas Negeri Padang. Penulisan skripsi ini tidak terlepas dari bantuan, petunjuk, arahan, dan masukan yang sangat berharga dari berbagai pihak. Pada kesempatan ini penulis mengucapkan terimakasih kepada :

1. Bapak Hary Sanjaya, S.Si, M.Si selaku pembimbing dan penasihat akademik yang telah memberikan bimbingan serta arahan selama proses pengerjaan skripsi.
2. Ibu Fitri Amelia, S.Si, M.Si, Ph.D selaku Ketua Jurusan Kimia Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam Universitas Negeri Padang.
3. Bapak Budhi Oktavia, S.Si, M.Si, Ph.D selaku Ketua Prodi Jurusan Kimia Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam Universitas Negeri Padang.
4. Ibu Dr. Desy Kurniawati, S.Pd, M.Si dan Ibu Dr. Fajriah Azra, S.Pd, M.Si selaku dosen Pembahas.
5. Keluarga tercinta yang telah memberi semangat dan dorongan kepada penulis dalam melakukan setiap aktivitas penelitian.

6. Teman-teman Jurusan Kimia Universitas Negeri Padang Angkatan 2017 yang telah memberikan masukan dan dorongan selama pelaksanaan penelitian.
7. Semua pihak yang telah membantu penulis sehingga skripsi ini dapat terselesaikan.

Dalam penyusunan skripsi ini, penulis berpedoman kepada buku Panduan Penulisan Skripsi Non Kependidikan Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam Universitas Negeri Padang. Untuk kesempurnaan penulisan skripsi ini, penulis mengharapkan masukan dan saran yang membangun dari berbagai pihak. Atas masukan dan saran yang diberikan, penulis mengucapkan terimakasih.

Padang, Mei 2021

Nilam

## DAFTAR ISI

ABSTRAK .....	i
KATA PENGANTAR .....	iii
DAFTAR ISI.....	v
DAFTAR GAMBAR .....	vii
DAFTAR TABEL.....	viii
DAFTAR LAMPIRAN.....	ix
BAB I PENDAHULUAN .....	1
A. Latar Belakang .....	1
B. Identifikasi Masalah .....	4
C. Batasan Masalah.....	4
D. Rumusan Masalah .....	5
E. Tujuan Penelitian.....	5
F. Manfaat Penelitian.....	6
BAB II KERANGKA TEORITIS .....	7
A. Katalis Semikonduktor .....	7
B. Zink Oksida (ZnO) .....	8
C. Tembaga (II) Oksida (CuO) .....	10
D. Methylene Blue .....	11
E. Metode Sol-Gel .....	12
F. Metode Fotosonolisis .....	15
G. Spektrofotometer UV-Vis .....	21
H. X-Ray Diffraction (XRD) .....	23
I. Spektrofotometer UV-Diffuse Reflectance (UV-DRS) .....	24
J. Penelitian yang Relevan .....	25
BAB III METODE PENELITIAN.....	26
A. Jenis Penelitian, Waktu dan Tempat .....	26
B. Objek Penelitian .....	26
C. Variabel Penelitian .....	26
D. Alat dan Bahan .....	27
1. Alat .....	27
2. Bahan .....	27

E. Prosedur Penelitian.....	27
F. Skema Alat .....	31
G. Skema Kerja .....	32
BAB IV HASIL DAN PEMBAHASAN .....	33
A. Degradasi Methylene Blue dengan Metode Fotosonolisis.....	33
1. Pengaruh Penentuan Variasi Waktu Radiasi terhadap Degradasi Methylene Blue Menggunakan Katalis ZnO dengan Metode Fotosonolisis.....	33
2. Pengaruh Penentuan Variasi Konsentrasi Doping terhadap Degradasi Methylene Blue pada Waktu Maksimum Menggunakan Katalis ZnO-CuO dengan Metode Fotosonolisis .....	36
B. Karakterisasi Katalis .....	39
1. Karakterisasi Katalis ZnO-CuO 20% Menggunakan XRD.....	39
2. Karakterisasi Katalis ZnO-CuO 20% Menggunakan Spektrofotometer UV-DRS .....	41
BAB V PENUTUP.....	43
A. Kesimpulan.....	43
B. Saran.....	43
DAFTAR PUSTAKA .....	44
LAMPIRAN.....	48

## DAFTAR GAMBAR

Gambar 1.	Model struktur ZnO rocksalt, zinc blende, wurtzite .....	10
Gambar 2.	Struktur kristal CuO .....	11
Gambar 3.	Struktur zat warna Methylene blue .....	12
Gambar 4.	Skema proses pembuatan sol-gel .....	13
Gambar 5.	Tahapan pembentukan sol dan pembentukan gel .....	14
Gambar 6.	Energi celah pita semikonduktor dalam larutan elektrolit pH 1 .....	16
Gambar 7.	Skema fotoeksitasi dan de-eksitasi permukaan semikonduktor .....	17
Gambar 8.	Skema alat fotosonolisis .....	31
Gambar 9.	Kurva pengaruh variasi waktu radiasi terhadap degradasi Methylene blue menggunakan katalis ZnO dengan metode fotosonolisis.....	34
Gambar 10.	Kurva pengaruh variasi konsentrasi doping terhadap degradasi Methylene blue menggunakan katalis ZnO-CuO dengan metode fotosonolisis .....	37
Gambar 11.	Pola XRD pada katalis ZnO-CuO 20% .....	39
Gambar 12.	Grafik band gap katalis ZnO-CuO 20% menggunakan spektrofotometer UV-DRS .....	41

## DAFTAR TABEL

Tabel 1. Sifat fisika ZnO.....	9
Tabel 2. Parameter proses sol-gel .....	14
Tabel 3. Kelebihan dan kekurangan spektrofotometer UV-Vis.....	22
Tabel 4. Analisa XRD pada katalis ZnO-CuO 20% .....	40
Tabel 5. Nilai band gap dari katalis ZnO, CuO dan ZnO-CuO 20% .....	42

## DAFTAR LAMPIRAN

Lampiran 1.	Perhitungan preparasi katalis.....	48
Lampiran 2.	Hasil preparasi katalis ZnO-CuO dengan variasi konsentrasi doping menggunakan metode sol-gel.....	49
Lampiran 3.	Preparasi karalis ZnO-CuO .....	50
Lampiran 4.	Pembuatan larutan Methylene blue .....	51
Lampiran 5.	Degradasi Methylene blue dengan variasi waktu radiasi secara fotosonolisis.....	52
Lampiran 6.	Degradasi Methylene blue dengan variasi konsentrasi katalis ZnO-CuO dengan metode fotosonolisis .....	53
Lampiran 7.	Absorbansi Methylene blue sebelum di degradasi menggunakan spektrofotometer UV-Vis .....	54
Lampiran 8.	Absorbansi Methylene blue setelah didegradasi dengan variasi waktu radiasi menggunakan spektrofotometer UV-Vis .....	55
Lampiran 9.	Perhitungan persen degradasi Methylene blue dengan variasi waktu radiasi menggunakan katalis ZnO secara fotosonolisis..	56
Lampiran 10.	Perhitungan persen degradasi Methylene blue dengan variasi waktu radiasi menggunakan katalis ZnO secara fotosonolisis..	57
Lampiran 11.	Absorbansi Methylene blue setelah didegradasi dengan variasi konsentrasi dopan menggunakan spektrofotometer UV-Vis.....	59
Lampiran 12.	Perhitungan persen degradasi Methylene blue dengan variasi konsentrasi dopan menggunakan katalis ZnO-CuO secara fotosonolisis.....	50
Lampiran 13.	Hasil degradasi Methylene blue dengan variasi konsentrasi dopan menggunakan katalis ZnO-CuO secara fotosonolisis.....	61
Lampiran 14.	Difraktogram XRD katalis ZnO-CuO .....	62
Lampiran 15.	Perhitungan penentuan ukuran partikel kristal ZnO-CuO menggunakan persamaan Scherrer .....	63
Lampiran 16.	Data reflektan ZnO-CuO menggunakan spektrofotometer UV-DRS .....	69
Lampiran 17.	Mekanisme degradasi Methylene blue pada proses fotokatalitik .....	74



# BAB I PENDAHULUAN

## A. Latar Belakang

Pewarna sintetis (buatan) terus berkembang pesat dalam perindustrian untuk mewarnai produk dengan cepat serta mudah. Namun, pada umumnya pewarna sintetis dapat menimbulkan bahaya bagi organisme hidup karena bersifat karsinogenik, racun dan mudah terbakar. Pewarna sintetis sulit untuk dihilangkan jika dibuang ke dalam limbah, karena mengandung polutan organik yang tahan pada pengolahan aerobik, stabil terhadap sinar dan panas serta bersifat oksidator sehingga berbahaya bagi lingkungan sekitar jika dibiarkan (Kyzas et al., 2013).

Zat warna sintetis banyak beredar dalam lingkungan masyarakat. Pewarna sintetis memiliki aplikasi yang berbeda dalam berbagai industri seperti kertas, kulit, kosmetik, obat-obatan, elektronik, plastik dan percetakan serta hampir 80% dari pewarna sintetis digunakan dalam industri tekstil. Menurut beberapa hasil statistik sekitar 20% hasil limbah pewarna tekstil dalam setahun akan dialirkan ke lingkungan melalui pembuangan air industri (Cotto-Maldonado et al., 2013).

*Methylene blue* ( $C_{16}H_{18}ClN_3S$ ) adalah salah satu pewarna sintetis heterosiklik yang memiliki aplikasi industri yang luas khususnya tekstil, namun dapat menyebabkan masalah yang serius karena toksisitas dan akumulasi yang tinggi di lingkungan. Limbah *Methylene blue* mampu menyebabkan iritasi pada kulit dan mata serta dapat menurunkan kualitas air, sehingga diperlukan penanganan yang serius dalam pengolahan limbah. Hingga saat ini banyak upaya telah dilakukan untuk menghilangkan atau memisahkan *Methylene blue* dari air (Hassanpour et al., 2017).

Berdasarkan *Internasional Environmental Standars* (ISO 14001, Oktober 1996) sistem teknologi untuk menghilangkan polutan organik seperti pewarna telah dikembangkan baru-baru ini. Diantaranya (1) metode fisika seperti pengendapan, adsorpsi dan osmosis terbalik, (2) metode biologi seperti biodegradasi secara aerob dan anaerob, (3) metode kimia seperti klorinasi, ozonasi, reduksi dan oksidasi lanjut (AOPs) (Houas et al., 2001).

Metode *Advanced Oxidation Processes* (AOPs) merupakan teknik yang efisien untuk menurunkan pencemaran air. Metode ini berdasarkan penggunaan katalis semikonduktor atau senyawa fotokimia yang menghasilkan spesies sangat reaktif sebagai radikal hidroksil yang memiliki efektivitas tinggi untuk oksidasi senyawa organik. Fotosonolisis merupakan bagian dari metode AOPs yang menggabungkan 2 buah metode yaitu metode fotolisis dan sonolisis dengan adanya katalis. Pada fotolisis terjadi interaksi antara molekul air dan radiasi sinar UV sedangkan pada sonolisis dihasilkan gelombang mekanik yang dapat mempengaruhi efek kavitasi (Safni et al., 2009).

Zink Oksida (ZnO) adalah suatu katalis semikonduktor yang paling menjanjikan dalam mendegradasi polutan organik. ZnO merupakan semikonduktor tipe n dengan nilai *band gap* 3,37 eV, energi eksiton ikatannya 60 MeV serta stabil secara kimiawi dan termal. Partikel ZnO memiliki beberapa kelebihan seperti harganya murah, tidak beracun dan aman bagi lingkungan, sehingga banyak digunakan. Hal ini disebabkan karena ZnO termasuk bahan oksidasi yang baik sebagai fotokatalis, sehingga dapat menyerap cahaya dalam spektrum yang lebih luas dibandingkan bahan semikonduktor lainnya (Labhane et al., 2015).

Baru-baru ini, ZnO dimodifikasi dibuat dengan doping logam transisi untuk menurunkan nilai *band gap* energi ZnO. Tembaga (Cu) merupakan salah satu logam transisi penting untuk doping karena Cu memiliki nilai *band gap* yang lebih kecil, konduktivitas elektronik Cu sangat tinggi dan harganya murah serta banyak ditemukan. Hasil doping logam transisi pada ZnO menunjukkan bahwa sifat optik, magnet dan kelistrikan berubah seiring dengan perubahan konsentrasi logam transisi. Doping CuO pada ZnO diharapkan dapat meningkatkan aktifitas fotokatalitik ZnO (Labhane et al., 2015).

Sintesis katalis ZnO doping CuO dilakukan dengan metode sol-gel. Suatu proses pembuatan material anorganik dengan reaksi kimia pada suatu larutan yang memiliki suhu relatif kecil disebut metode sol-gel. Proses pembentukan material tersebut terjadinya perubahan fasa dari sol membentuk gel (Schmidt, 1998).

Berdasarkan uraian diatas, penulis tertarik melakukan penelitian yang berjudul **“Degradasi *Methylene Blue* Menggunakan Katalis ZnO-CuO dengan Metode Fotosonolisis”**. Degradasi *Methylene blue* dapat dipengaruhi oleh beberapa faktor yaitu lamanya waktu radiasi dan % doping CuO sebagai katalis. Persentase degradasi *Methylene blue* semakin meningkat seiring bertambahnya waktu kontak antara foton dengan katalis dan dengan berlebuhnya H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> dapat menurunkan efisiensi laju degradasi (Youssef et al., 2016). Jumlah % variasi doping CuO akan mempengaruhi degradasi yang dapat meningkatkan dan menurunkan aktivitas fotokatalitik (Sistesya & Sutanto, 2013). Pada penelitian ini diharapkan dapat menganalisis karakteristik katalis ZnO-CuO menggunakan spektrofotometer UV-DRS dan XRD, serta mengetahui keefektifan katalitiknya dalam mendegradasi *Methylene blue* secara fotosonolisis menggunakan spektrofotometer UV-Vis.

## B. Identifikasi Masalah

Berdasarkan latar belakang masalah maka didapatkan identifikasi masalah dalam penelitian ini adalah :

1. Partikel ZnO memiliki nilai *band gap* energi kurang sesuai ketika diaplikasikan pada sinar UV. Oleh sebab itu dilakukan pendopongan dengan logam transisi CuO untuk meningkatkan sifat fotokatalitik ZnO.
2. *Methylene blue* merupakan zat warna sintetis dengan struktur kompleks dan stabil yang banyak digunakan dalam berbagai aplikasi industry, namun bersifat toksik sehingga diperlukan penanganan yang serius karena sulit didegradasi.
3. Beberapa metode telah diupayakan dalam meminimalisir toksisitas dari zat warna sintetis, akan tetapi upaya tersebut masih kurang efektif dan efisien dalam mendegradasi.

## C. Batasan Masalah

Berdasarkan identifikasi masalah maka didapatkan batasan masalah dalam penelitian ini adalah :

1. Pengaruh konsentrasi dopan dengan variasi 5%, 10%, 15%, 20% dan 25% terhadap sintesis katalis ZnO-CuO dengan metode sol-gel.
2. Pengaruh waktu radiasi yaitu variasi 30, 60, 90, 120 dan 150 menit terhadap degradasi *Methylene blue* dengan katalis ZnO menggunakan metode fotosonolisis.
3. Pengaruh konsentrasi katalis ZnO-CuO yaitu variasi 5%, 10%, 15%, 20% dan 25% terhadap degradasi *Methylene blue* menggunakan metode fotosonolisis.

4. Suhu oven yaitu 110°C sedangkan suhu kalsinasi yang digunakan adalah 500°C.
5. Larutan *Methylene blue* yang digunakan sebagai model limbah zat warna dengan konsentrasi 10 ppm.

#### **D. Rumusan Masalah**

Berdasarkan batasan masalah maka didapatkan rumusan masalah dalam penelitian ini adalah :

1. Bagaimana waktu radiasi maksimum terhadap degradasi *Methylene blue* menggunakan katalis ZnO dengan metode fotosonolisis?
2. Bagaimana konsentrasi katalis ZnO-CuO maksimum terhadap degradasi *Methylene blue* pada waktu maksimum dengan metode fotosonolisis?
3. Bagaimana karakteristik katalis ZnO-CuO menggunakan XRD dan spektrofotometer UV-DRS?

#### **E. Tujuan Penelitian**

Berdasarkan rumusan masalah dalam penelitian maka didapatkan tujuan dari penelitian ini adalah :

1. Untuk menentukan waktu radiasi maksimum terhadap degradasi *Methylene blue* menggunakan katalis ZnO dengan metode fotosonolisis.
2. Untuk menentukan konsentrasi katalis ZnO-CuO maksimum terhadap degradasi *Methylene blue* dengan metode fotosonolisis.
3. Untuk menganalisis karakteristik katalis ZnO-CuO menggunakan XRD dan spektrofotometer UV-DRS.

## **F. Manfaat Penelitian**

Melalui penelitian ini diharapkan mampu memberikan informasi ilmiah mengenai karakteristik katalis ZnO-CuO yang disintesis dengan metode sol-gel. Serta dapat memberikan informasi ilmiah mengenai aktivitas katalisis ZnO-CuO terhadap degradasi *Methylene blue* menggunakan metode fotosonolisis yang efektif dan efisien.

Selain itu juga diharapkan dapat membantu pengembangan ilmu dalam menangani limbah zat cair dari pewarna sintetis yang bersifat *nonbiodegradable* dan dapat dijadikan sebagai sumber referensi untuk penelitian selanjutnya.

## **BAB II KERANGKA TEORITIS**

### **A. Katalis Semikonduktor**

Terjadinya perubahan laju reaksi yang disebabkan karena adanya katalis disebut dengan reaksi katalitik. Katalis merupakan zat tidak ikut bereaksi secara permanen, tetapi katalis dapat meningkatkan laju reaksi pada reaksi kimia. Katalis semikonduktor adalah bahan konduktivitas yang mengisolasi pada suhu yang sangat rendah, tetapi bertindak sebagai konduktor pada suhu kamar.

Sifat elektronik dari katalis semikonduktor dapat diatur dengan mengontrol sifat optik dengan menambahkan sejumlah dopan yang disebut doping. Penambahan dopan ke semikonduktor akan mempengaruhi keelektronegatifan semikonduktor, baik itu bersifat negative maupun positif (Dharma, 2009).

Berdasarkan asal muatannya, semikonduktor dibedakan sebagai berikut :

1. Semikonduktor instrinsik memiliki partikel pembawa muatan yang berasal dari atom itu sendiri, yaitu hanya terdiri dari sebuah unsur atau senyawa saja.
2. Semikonduktor ekstrinsik memiliki partikel pembawa muatan yang berasal dari doping atau unsur lain. Adanya doping dapat menyebabkan perubahan jumlah muatan dan peningkatan konduktivitas serta terjadinya penurunan resistansi (Dharma, 2009).

Berdasarkan mayoritas muatannya semikonduktor dibedakan sebagai berikut :

1. Semikonduktor tipe-n adalah semikonduktor bermuatan negatif karena atom pengotor adalah electron berlebih (*atom donor*).
2. Semikonduktor tipe-p adalah semikonduktor bermuatan positif karena atom pengotor tidak memiliki electron (*atom akseptor*) (Dharma, 2009).

Semikonduktor adalah sebuah material yang memiliki pita energi yang terpisah oleh celah kosong yang tidak terisi oleh electron. Pita energi terbagi menjadi dua yaitu pita valensi yang dalam temperature kamar terisi penuh electron dan pita konduksi yang dalam temperature kamar hampir kosong oleh electron. Sedangkan *band gap* adalah jarak antara dua pita energi yaitu pita valensi dan pita konduksi tanpa adanya electron. Celah atau lubang kosong (*hole*) terjadi ketika ikatan kovalen putus. Daerah di mana electron kosong akan memiliki muatan positif berlebih, dan daerah yang ditempati oleh electron bebas akan memiliki muatan negative berlebih. Kedua muatan ini akan mengakibatkan aliran listrik ke semikonduktor (Soci et al., 2007).

Untuk menghasilkan medan listrik pada system semikonduktor, maka harus ada electron yang memberikan sumber energi dari pita valensi ke pita konduksi. Sumber energi digunakan untuk menghasilkan medan listrik dalam semikonduktor akan mendiversifikasi aplikasi dari semikonduktor (Soci et al., 2007).

Beberapa sifat menarik dari material semikonduktor diantaranya adalah tingginya mobilitas electron dan tahan terhadap temperature tinggi serta dapat memancarkan cahaya. Sedangkan alasan utama digunakan semikonduktor adalah sifat elektroniknya dapat diatur melalui pengontrolan sifat-sifat optiknya (Dharma, 2009).

## **B. Zink Oksida (ZnO)**

*Zinc Oxide* (ZnO) adalah bahan semikonduktor. ZnO adalah bubuk heksagonal berbentuk padat (*amorf*) (*wurtzite*), berwarna putih bila dingin dan kuning bila panas, berasa pahit, tidak berbau dan tidak beracun. ZnO larut dalam garam ammonium, asam dan basa tetapi sulit larut dalam alcohol ataupun air. ZnO

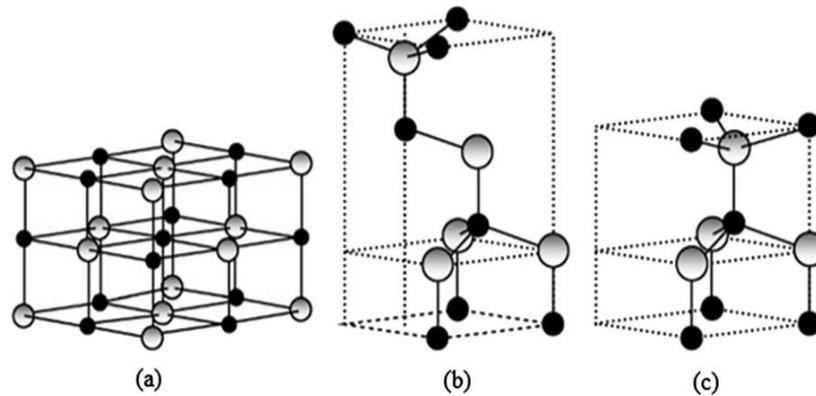
digunakan dalam industry sebagai pelarut, penetral dan agen pelindung (Adi et al., 2007).

ZnO berupa kristal senyawa ionic yang tersusun secara teratur dan berulang (*periodik*). ZnO merupakan semikonduktor tipe-n dalam golongan II-IV, terletak di batas antara semikonduktor yang bersifat ionik dan kovalen. ZnO mempunyai kisi kristal dengan struktur *wurtzite*, memiliki *band gap* 3,37 eV dengan energi ikatan eksitasinya (*excitation binding*) yang besar yaitu 60 meV dan melimpah di alam serta ramah lingkungan (Lee et al., 2016).

Tabel 1. Sifat fisika ZnO

Sifat	Nilai
Struktur kristal	<i>Wurtzite</i> (stabil pada 300 K), <i>Zinc blende</i> dan <i>Rocksalt</i>
Energi gap	3.37 eV
Energi ikat eksitasi	60 meV
Kerapatan	5.606 g/cm <sup>3</sup>
Titik lebur	1975 °C
Parameter kisi a <sub>0</sub>	0.32495 nm
C <sub>0</sub>	0.52069 nm
C <sub>0</sub> /a <sub>0</sub>	1.60
Konduktivitas termal	0.6, 1-12
Koefisien linear ekspansi (°C)	a <sub>0</sub> : 6.5x10 <sup>-6</sup> , C <sub>0</sub> : 3.0x10 <sup>-6</sup>
Konstanta dielektrik relatif	8.656
Indeks bias	2.008, 2.029

Struktur kristal dari ZnO berupa *wurtzite*, *zinc blende*, dan *rocksalt*. *Wurtzite* adalah struktur ZnO paling stabil karena mengkristal pada suhu ruang. Susunan dalam kristal inilah yang akan menghasilkan kisi kristal dalam bentuk struktur tertentu (Lee et al., 2016).

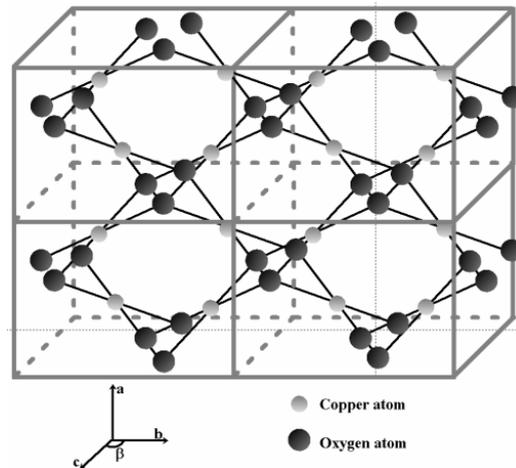


Gambar 1. Model struktur ZnO (a) *Rocksalt*, (b) *Zinc blende* dan (c) *Wurtzite* (Lee et al., 2016)

Penelitian telah menunjukkan bahwa ZnO menunjukkan efisiensi fotokatalitik yang lebih baik daripada  $\text{TiO}_2$  untuk menghilangkan senyawa organik dalam matriks air. ZnO memiliki kemampuan menyerap spektrum cahaya lebih banyak dibandingkan dengan  $\text{TiO}_2$ . Fotokatalis berbasis ZnO telah mendapat banyak perhatian karena sifatnya yang sangat baik, yang meliputi kestabilan dan termalitas yang tinggi pada suhu kamar, tidak beracun, koefisien pasangan elektrokimia yang tinggi, wilayah penyerapan radiasi yang luas, dan merupakan bahan untuk banyak aplikasi termasuk sel surya, pelapis optik, perangkat listrik dan fotokatalis. ZnO telah terbukti sebagai bahan fotokatalis, karena menunjukkan efisiensi katalitik yang tinggi dan berbiaya rendah serta ramah lingkungan (Yu et al., 2013).

### C. Tembaga (II) Oksida ( $\text{CuO}$ )

*Tembaga (II) Oksida* ( $\text{CuO}$ ) merupakan semikonduktor dengan struktur *monoklinik*.  $\text{CuO}$  adalah padatan dalam bentuk bubuk, berwarna hitam, densitas  $6,4 \text{ g/cm}^3$ , memiliki titik leleh  $1330^\circ\text{C}$  dan dalam alcohol ataupun air  $\text{CuO}$  tidak larut, tetapi larut dalam garam ammonium.  $\text{CuO}$  diterapkan secara luas dalam sensor gas, katalis, baterai, superkonduktor, energi surya dan bidang emisi. (Wang, 2006).



Gambar 2. Struktur kristal CuO

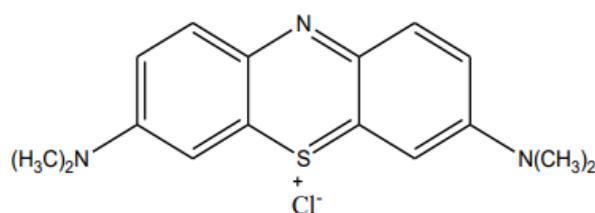
CuO merupakan salah satu senyawa oksida logam transisi yang memiliki karakteristik sebagai semikonduktor tipe-p. Oksida logam transisi ini memiliki celah pita energi (*band gap*) yang kecil. CuO banyak menarik perhatian karena harganya relative murah, absorbansi cahaya yang tinggi, emisi termal yang rendah, tidak beracun, serta proses pembuatan yang relatif sederhana. Selain itu, material ini memiliki kestabilan dan sifat listrik yang baik. Material ini juga merupakan bahan dasar bagi beberapa superkonduktor suhu tinggi dan material GMR (*giant magneto resistance*). Bentuk ukuran dan morfologi yang berbeda akan menyebabkan perbedaan karakteristik material tersebut (Sundari et al., 2018).

CuO dapat digunakan sebagai katalis baik secara tunggal maupun dengan adanya penyangga (*doping*). Struktur kristal CuO memiliki variasi seperti bentuk kawat nano, serat nano, *hollow*, dendrit, dandelion, *pricky* serta bunga dan film (Kinanti & Murwani, 2012).

#### D. *Methylene Blue*

*Methylene blue* dengan rumus molekul  $C_{16}H_{18}ClN_3S$ . Pada suhu kamar material ini berbentuk serbuk berwarna hijau tua dan berwarna biru tua jika dilarutkan dalam air ataupun alkohol.

Zat warna *Methylene blue* termasuk senyawa hidrokarbon aromatik yang beracun, berat molekul sebesar 319.86 g/mol, kelarutan  $4,36 \times 10^4$  mg/L dan titik lebur  $105^\circ\text{C}$  serta merupakan senyawa yang memiliki ikatan  $\text{S}^+$  sehingga bersifat *dye* kationik dengan panjang gelombang penyerapan maksimum 660 nm di wilayah tampak. *Methylene blue* pada umumnya digunakan sebagai zat warna dalam berbagai industry seperti tekstil (Palupi, 2006).



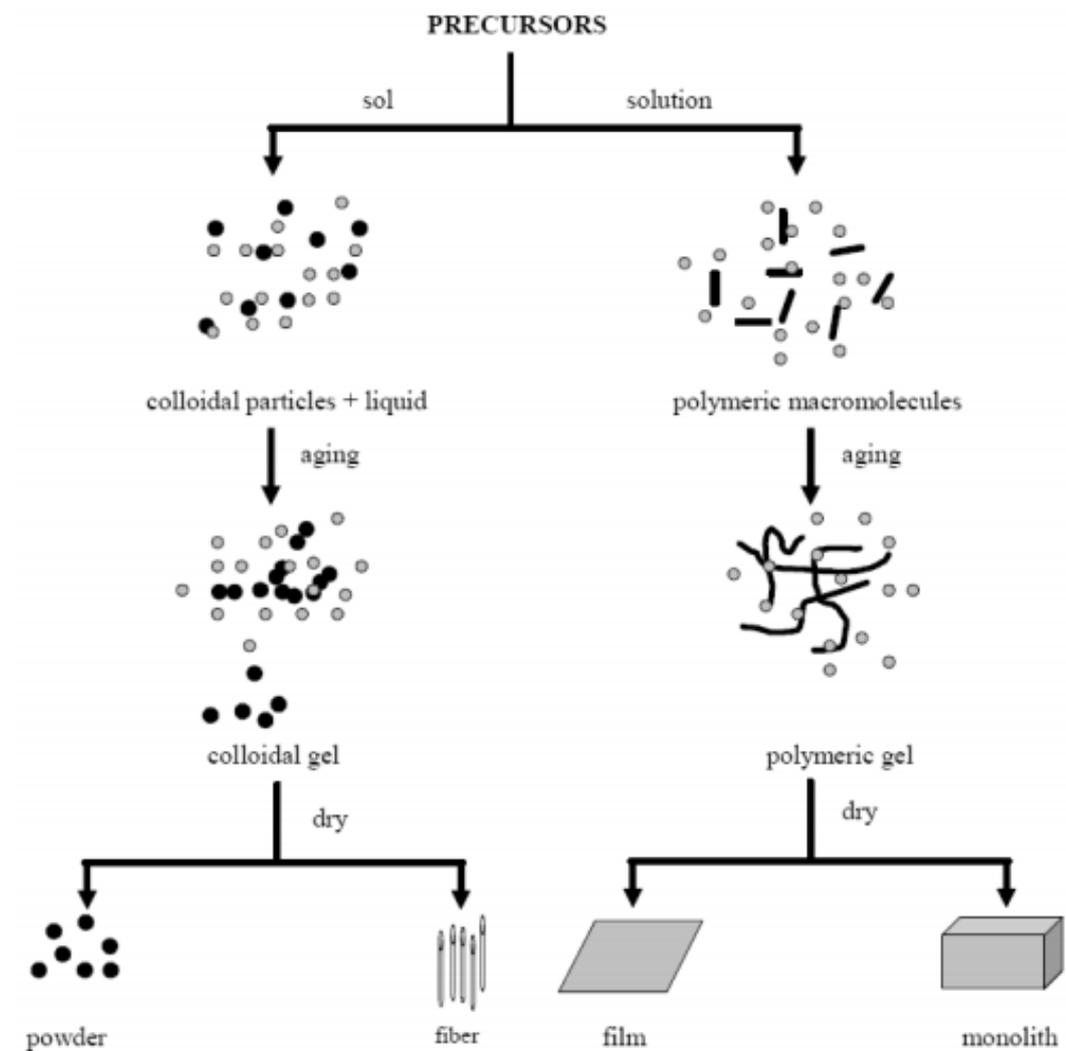
Gambar 3. Struktur zat warna *Methylene blue*

*Methylene blue* dapat menimbulkan dampak kesehatan seperti mual, muntah, dan diare jika terkandung dalam air limbah sehingga diperlukan penanganan yang serius. *Methylene blue* jika dibuang sembarangan pada aliran sungai dapat mengakibatkan masalah pencemaran lingkungan. Pewarna yang terlarut pada limbah yang mengandung zat warna sintesis umumnya dianggap paling sulit untuk dihilangkan atau didegradasi, karena stabilitasnya yang tinggi dan kemampuan ketahanan dalam aliran air (Palupi, 2006).

### E. Metode Sol-Gel

Metode sol-gel digunakan dalam pembuatan bahan nano ataupun mikro oksida logam. Sol adalah suspensi koloid di mana fasa pendispersi dalam bentuk cair (*liquid*) dan fasa terdispersi dalam bentuk padat (*solid*). Sedangkan gel (*gelation*) adalah jaringan partikel/molekul, berupa zat padat maupun cair yang terjadinya polimer dalam larutan sehingga digunakan sebagai tempat tumbuhnya zat anorganik. Nanopartikel koloid tersebut mengikat antar sesama melewati proses

polimerisasi membentuk gel, lalu gel tersebut dikeringkan dan dikalsinasi untuk menghasilkan serbuk/bubuk dalam skala kecil baik nano maupun mikro (Lubis, 2008).



Gambar 4. Skema proses pembuatan sol-gel

Tahapan proses sol-gel terdiri dari :

### Hidrolisis

Perbandingan air dan jenis katalis yang digunakan dapat mempengaruhi proses hidrolisis. Jenis katalis yang dipakai pada reaksi hidrolisis bisa berupa katalis asam ataupun katalis basa, namun dapat juga berlangsung tanpa menggunakan katalis dalam proses hidrolisis.

## Kondensasi

Pada tahapan kondensasi ini terjadi proses perubahan fasa dari sol menjadi gel.

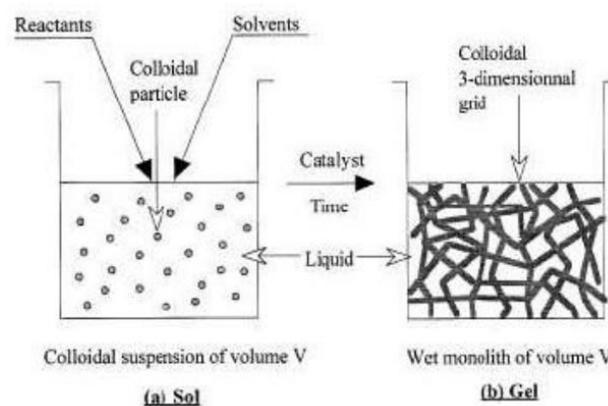
Proses ini terbentuk fasa dalam keadaan *amorf*.

### 1. Pematangan (*Aging*)

Pada tahap pematangan terjadi proses terbentuknya gel yang kuat dan kaku serta menyusut didalam larutan.

### 2. Pengeringan

Pada tahap pengeringan ini larutan dan cairan untuk mendapatkan struktur sol-gel dalam skala kecil (Lubis, 2008).



Gambar 5. Tahapan pembentukan sol dan pembentukan gel

Tabel 2. Parameter proses sol-gel

Tahapan proses	Tujuan proses	Parameter proses
<b>Larutan kimia</b>	Membentuk gel	Tipe precursor, tipe pelarut, kadar air, konsentrasi precursor, temperatur, dan pH
<b><i>Aging</i></b>	Mendiamkan gel untuk mengubah sifat	Waktu, temperatur, komposisi cairan, lingkungan aging
<b>Pengeringan (<i>Drying</i>)</b>	Menghilangkan air dari gel	Metode pengeringan ( <i>ovaporative</i> , <i>supercritical</i> , dan <i>freeze drying</i> ), temperatur, tekanan, waktu
<b>Kalsinasi</b>	Mengubah sifat-sifat fisik/kimia padatan, sering menghasilkan kristalisasi dan densifikasi	Temperatur, waktu, gas (inert atau reaktif)

Keuntungan dari metode sol-gel meliputi :

1. Homogenitas powder yang baik.
2. Kemurnian yang tinggi.
3. Proses pemisahan dan kristalinitas yang cepat.
4. Suhu yang digunakan relative rendah.
5. Ramah lingkungan karena limbah yang dihasilkan cukup sedikit (Ningsih et al., 2017).

Kekurangan dari metode sol-gel adalah waktu proses yang lama (Widodo, 2010).

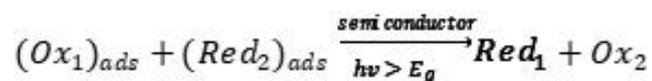
#### **F. Metode Fotosonolisis**

Metode fotosonolisis merupakan bagian dari AOPs (*Advanced Oxidation Process*) atau disebut juga dengan metode oksidasi lanjut. Fotosonolisis berasal dari dua kata yaitu fotolisis dan sonolisis.

Metode AOPs (*Advanced Oxidation Processes*) merupakan metode yang menggunakan katalis untuk menghasilkan radikal hidroksil yang memiliki efektivitas tinggi dalam proses oksidasi senyawa organik. Salah satu contoh metode ini adalah fotokatalis yang menghasilkan produk berupa pengolahan limbah yang tidak berbahaya bagi lingkungan seperti CO<sub>2</sub> dan H<sub>2</sub>O. Sumber cahaya pada proses fotokatalis ini berupa sinar matahari dan lampu ultraviolet (UV). Katalis yang digunakan umumnya adalah bahan semikonduktor karena mampu mengadsorpsi foton (Linsebigler et al., 1995).

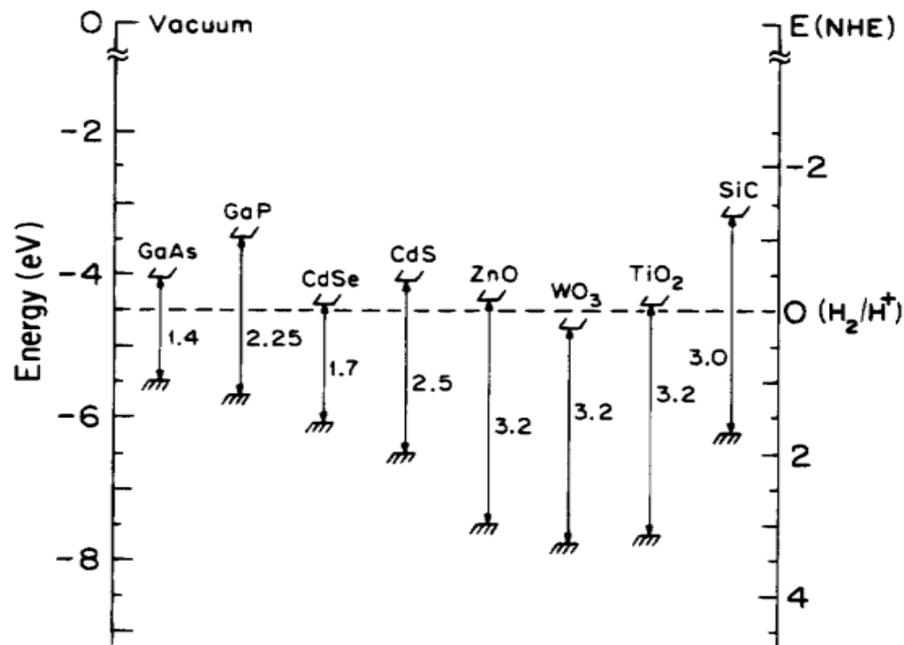
Fotokatalis merupakan suatu reaksi fotokimia yang menggabungkan antara foton dan katalis untuk mempercepat suatu reaksi fotokimia.

Reaksi umum fotokatalis yaitu :



Secara umum reaksi fotokatalis dibedakan sebagai berikut :

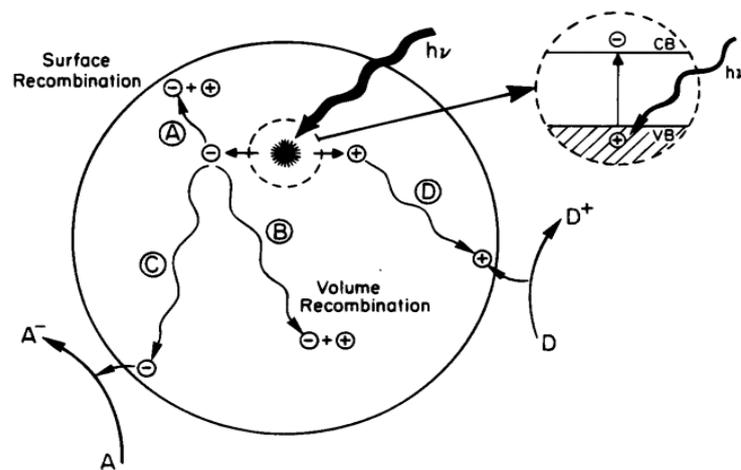
1. Fotokatalis homogen merupakan reaksi fotokatalis menggunakan bantuan oksidator seperti ozon dan hidrogen peroksida.
2. Fotokatalis heterogen merupakan reaksi berdasarkan iradiasi sinar UV bahan semikonduktor seperti Seng Oksida (ZnO), Titanium Oksida (TiO<sub>2</sub>) dan Kadmium Sulfida (CdS) (Yahdiana, 2011).



Gambar 6. Energi celah pita beberapa semikonduktor dalam larutan elektrolit pH 1

Semikonduktor dapat menyerap sinar dengan energi yang lebih besar dibandingkan energi *band gap* nya ( $E_g$ ), sehingga menghasilkan fotoelectron pada pita valensi dan fotohole pada pita konduksi untuk melakukan reaksi redoks. Berdasarkan termodinamika, energi pada pita valensi menunjukkan untuk teroksidasi. Sedangkan energi pada pita konduksi menunjukkan untuk reduksi electron. Semakin negative nilai potensial valensi maka akan semakin besar daya oksidasi *hole* tersebut (Yahdiana, 2011).

Untuk fotokatalis semikonduktor menjadi efisien, proses antarmuka electron yang berbeda melibatkan  $e^-$  dan  $h^+$  harus bersaing secara efektif dengan proses deaktivasi besar yang melibatkan  $e^-$  dan  $h^+$  rekombinasi, yang mungkin terjadi dalam jumlah besar atau di permukaan. Idealnya, fotokatalis semikonduktor harus kimia dan biologi inert, stabil, mudah untuk diproduksi dan digunakan, efisien diaktifkan oleh sinar matahari, dapat efisien mengkatalisis reaksi, murah, dan tanpa risiko bagi lingkungan atau manusia (Yahdiana, 2011).



Gambar 7. Skema foto-eksitasi dan de-eksitasi pada permukaan semikonduktor

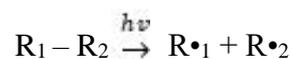
Reaksi fotokatalis terjadi ketika jumlah energi pada *band gap* yang dimiliki oleh katalis semikonduktor seperti ZnO adalah sama atau mereduksi energi  $h\nu$  (foton), kemudian electron ( $e^-$ ) akan tereksitasi dari pita valensi ke pita konduksi sehingga menghasilkan pasangan *electron* di pita valensi dan *hole* di pita konduksi (Linsebigler et al., 1995).

Electron akan mengoksidasi radikal hidroksil ( $\bullet\text{OH}$ ) ketika bereaksi dengan oksigen dalam larutan membentuk anion ( $\text{O}_2^-$ ). Sedangkan *hole* akan mengoksidasi hidroksil terlarut dan menghasilkan radikal hidroksil yang akan menguraikan polutan organik menjadi zat yang sederhana sehingga aman bagi lingkungan (Bhernama et al., 2015).

Pada fotokatalis ZnO termasuk bahan pengoksidasi yang baik, karena memiliki aktifitas katalitik yang jauh lebih baik dari bahan lainnya. Hal ini disebabkan ZnO dapat menyerap cahaya dalam spektrum yang lebih luas dibandingkan bahan semikonduktor lainnya. Degradasi fotokatalitik dengan katalis semikonduktor merupakan cara yang paling efisien dalam menghilangkan zat warna dan polutan organik dalam air dan udara (Bachvarova-Nedelcheva et al., 2013).

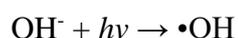
**Fotolisis** merupakan metode fotokatalis tingkat lanjut yang menghasilkan degradasi molekul menjadi senyawa lain yang lebih sederhana. Fotolisis yaitu interaksi reaksi intensif antara energi cahaya (energi foton) dan molekul di sekitarnya. Pada fotolisis terjadi transformasi kimia (fotokimia) atau proses pemutusan ikatan dari suatu senyawa organik oleh  $\bullet\text{OH}$  yang dihasilkan dengan bantuan energi foton sinar tampak yang sesuai.

Reaksi fotolisis langsung adalah sebagai berikut : (Bismo, 2006).



Reaksi fotolisis merupakan reaksi degradasi (penghilangan) polutan atau pencemar pada media yang digunakan, seperti fasa cair maupun fasa gas. Reaksi ini biasanya menghasilkan produk berupa ion atau radikal.

Reaksi proses fotolisis yaitu : (Collin G. Joseph et al., 2015).



Berdasarkan proses fotolisis ini, untuk mendegradasi atau memisahkan molekul atau spesi (radikal) diperlukan daya serap energi foton yang lebih besar dari energi ikatan yang akan diputus. Hal ini menunjukkan bahwa panjang gelombang daripada energi foton harus sesuai untuk reaksi fotolisis yang akan digunakan sebagai sinar UV antara 10 nm - 380 nm (Bismo, 2006).

**Sonolisis** yaitu metode yang digunakan untuk mendegradasi zat warna organik pada larutan dengan menggunakan getaran ultrasonic yang beroperasi pada frekuensi 20 kHz - 500 kHz. Dalam tahapan sonolisis akan membentuk radikal hidroksil dan efek kavitasi. Radikal hidroksil akan menguraikan polutan organik menjadi senyawa yang sederhana dan aman bagi lingkungan (Safni et al., 2009).

Sonolisis dapat mengubah polutan organik menjadi senyawa yang kurang berbahaya dibandingkan polutan awal atau mengubah polutan organik menghasilkan gas karbondioksida dan air. Metode sonolisis menggunakan getaran ultrasonic untuk mendegradasi (menghilangkan) zat organik dalam larutan. Gelombang ultrasonic dalam air limbah memiliki kemampuan untuk mendegradasi senyawa yang sulit terurai karena akan menghasilkan radikal OH dan efek kavitasi (Stock et al., 2000).

Kavitasi ultrasonic terdiri dari tiga tahap yaitu :

1. Tahap nukleasi atau pembentukan gelembung

Terjadi karena adanya partikel gelembung mikro yang terperangkap di celah-celah partikel mikro yang tersuspensi di air.

2. Tahap pertumbuhan gelembung

Gelembung mikro akan tumbuh dengan sangat cepat pada ultrasonikasi intensitas tinggi dan gelembung mikro akan tumbuh dengan lebih lambat pada ultrasonikasi intensitas rendah. Hal ini dikarenakan gelembung akan melewati beberapa siklus akustik terlebih dahulu sebelum akhirnya membesar.

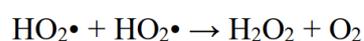
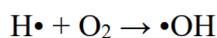
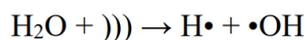
3. Tahap pecahnya gelembung (*implosive collapse*)

Gelembung mikro akan terus berkembang jika intensitas gelombang ultrasonik melebihi ambang batas kavitasi ultrasonic (20 kHz untuk larutan), hingga

akhirnya pecah (*catastrophic collapse*) karena gelembung mikro tidak dapat lagi menyerap energi yang dihasilkan oleh gelombang suara secara efisien (Mahvi, 2009).

Proses degradasi oleh sonolisis akan terus berlangsung selama proses sonikasi.

Reaksi dari proses sonikasi sebagai berikut : (Joseph et al., 2015).



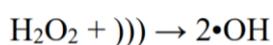
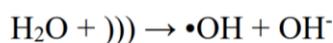
dimana, ))) menunjukkan proses sonikasi

Molekul zat terlarut yang berdifusi kedalam gelembung mampu untuk mendegradasi senyawa berbahaya karena bersifat sangat reaktif. Radikal OH merupakan radikal bebas yang digunakan dalam proses degradasi, namun radikal OH yang berlebih dapat membentuk  $\text{H}_2\text{O}_2$  dalam media air. Terbentuknya senyawa  $\text{H}_2\text{O}_2$  ini dapat mengurangi efisiensi sonolisis. Oleh sebab itu, penambahan katalis dapat berfungsi untuk meningkatkan efisiensi degradasi sonolisis sehingga terbentuknya banyak radikal OH dan meningkatkan laju degradasi polutan organik dalam media air (Peller et al., 2001).

**Fotosonolisis** (*sonophotolysis*) adalah reaksi yang disebabkan oleh penggunaan gabungan dari sinar ultraviolet Iradiasi-tion (UV) dan *ultrasonication* (AS) dengan atau tanpa kehadiran katalis. Dibandingkan dengan fotolisis dan sonolisis, fotosonolisis merupakan teknologi pengolahan air yang lebih baru dan telah dipelajari, terutama dalam penghapusan senyawa organik (Rashid & Sato, 2011).

Metode fotosonolisis ini menggabungkan antara katalis semikonduktor dengan sumber foton yang berasal dari cahaya. Electron dari katalis yang dihasilkan akan mengalami perubahan pita valensi menjadi pita konduksi dan dikarenakan adanya *band gap*. Selain itu proses ini akan menghasilkan lubang dan hidroksil kuat yang bertindak sebagai oksidan bagi senyawa target (Safni et al., 2009).

Reaksi dari proses fotosonolisis sebagai berikut : (Collin G. Joseph et al., 2015).



### G. Spektrofotometer UV-Vis

Spektrofotometer adalah gabungan dari spektrometer dan fotometer. Spektrometer dapat menghasilkan cahaya dengan panjang gelombang tertentu dari suatu spektrum, sedangkan fotometer merupakan alat untuk mengukur intensitas sinar yang diteruskan ataupun yang diserap (Khopkar, 1990).

Spektrofotometer UV-Vis adalah teknik analisa spektroskopi menggunakan sumber radiasi elektromagnetik ultraviolet pada panjang gelombang 190-380 nm dan cahaya tampak pada panjang gelombang 380-780 nm. Analisa menggunakan spektrofotometer UV-Vis berdasarkan pada interaksi antara molekul atau zat yang dianalisis dengan radiasi elektromagnetik. Tujuan penggunaan spektroskopi UV-Vis dalam degradasi zat warna untuk melihat penurunan absorbansi. Semakin rendah absorbansi maka semakin banyak zat warna yang terdegradasi, sebaliknya semakin tinggi absorbansi maka semakin sedikit zat warna yang terdegradasi (Khopkar, 1990).

Pengukuran menggunakan spektrofotometer UV-Vis pada molekul yang dianalisis membutuhkan energi elektronik dalam jumlah besar, oleh sebab itu spektrofotometer UV-Vis digunakan untuk analisa kuantitatif karena sangat sensitif serta sangat cocok untuk tujuan analisis. Konsentrasi larutan yang akan dianalisa sebanding dengan intensitas cahaya yang diadsorpsi oleh zat di dalam larutan, dinyatakan oleh hukum *Lambert-Beer*.

Hukum *Lambert-Beer* mengemukakan yaitu jumlah berkas sinar yang diadsorpsi oleh bahan/media tidak dipengaruhi oleh intensitas berkas sinar yang masuk. Hukum ini hanya berlaku jika tidak terjadi reaksi kimia ataupun proses fisik yang akan dipengaruhi oleh pancaran sinar.

$$A = \epsilon b$$

A adalah absorbansi,  $\epsilon$  adalah absorptivitas molar, c adalah konsentrasi molar dan b adalah panjang material (medium) yang dilewati oleh sinar (Day & Underwood, 2002).

Spektrofotometer UV-Vis memiliki kelebihan dan kekurangan diantaranya yaitu :

Tabel 3. Keuntungan dan kerugian spektrofotometer UV-Vis

No	Kelebihan spektrofotometer UV-vis	Kekurangan spektrofotometer UV-vis
1	Panjang gelombang dari sinar putih dapat lebih terseleksi.	Absorpsi dipengaruhi oleh pH larutan, suhu adanya zat pengganggu dan kebersihan dari kuvet.
2	Prinsip penggunaan alatnya sederhana.	Pemakaian hanya pada gugus fungsional yang mengandung elektron valensi dengan energi eksitasi rendah.
3	Dapat menganalisa larutan dengan konsentrasi yang sangat kecil.	Sinar yang dipakai harus monokromatis.

## H. *X-Ray Diffraction (XRD)*

Sinar-X adalah gelombang elektromagnetik yang memiliki panjang gelombang 0,5 Å - 2,0 Å. Sinar-X diproduksi dengan menembakkan logam dengan electron berenergi tinggi. Electron akan melambat saat memasuki logam dan menyebabkan electron di kulit atom logam memantul membentuk ruang hampa. Electron berenergi lebih tinggi memasuki ruang hampa dengan memancarkan foton sinar-X sebagai kelebihan energinya (Zakaria, 2003).

Teknik difraksi sinar-X bertujuan untuk mengidentifikasi keberadaan fasa kristal dalam materi dan bahan bubuk, serta mengetahui sifat struktur dan cacat kristal pada setiap fasa. Difraksi sinar-X menggunakan sinar-X yang terdifraksi seperti sinar yang dipantulkan dari setiap bidang, yang dibentuk secara berurutan oleh atom kristal material (Zakaria, 2003).

Sinar-X adalah gelombang elektromagnetik yang terdifraksi jika cahaya jatuh pada jarak antar atom yang kurang lebih sama dengan panjang gelombang cahaya. Ketika berkas electron jatuh pada kristal, maka sinar-X yang terbentuk akan tersebar (Sibilia, 1996).

XRD adalah teknik untuk menganalisis bentuk kristal dari padatan dengan mengukur perbedaan antara bidang kristal. Ketika berkas electron berenergi tinggi mengenai bahan target, maka akan terjadi interaksi antara electron. Pancarannya sesuai dengan energi maksimum electron untuk menembus atom target. Electron di kulit pada material atom akan memantul lalu kekosongan akan di isi oleh electron berenergi tinggi sambil memancarkan kelebihan energinya sebagai foton sinar-X. Energi yang hilang akan diubah menjadi radiasi sinar-X disebut *Bremsstrahlung* (Weller, 1994).

Hukum *Bragg* didasarkan pada persamaan :

$$n\lambda = 2 d \sin \theta$$

$n$  adalah orde difraksi (bilangan bulat),  $\lambda$  adalah panjang gelombang sinar yang sefasa,  $d$  adalah jarak antar bidang *Bragg* yang dipilih sebagai bidang hambur dan  $\theta$  adalah sudut datang terhadap bidang *Bragg* (Weller, 1994).

Persamaan *Bragg* adalah hubungan antara bidang dalam kristal dan sudut yang pantulan radiasinya pada intensitas maksimum untuk panjang gelombang tertentu.

Berikut kegunaan difraksi sinar-X yaitu :

1. Untuk mengetahui struktur kristal material
2. Untuk mendapatkan informasi, komposisi dan keadaan material polikristalin
3. Untuk menentukan ukuran dan derajat kristal serta konstanta kisi kristalografi dengan tepat (Weller, 1994).

#### **I. Spektrofotometer UV-Diffuse Reflectance (UV-DRS)**

Spektrofotometer UV-DRS digunakan untuk menganalisis sampel bubuk atau kristal dalam bentuk padatan. Prinsip UV-DRS adalah berdasarkan dengan transisi electron yang terjadi dalam molekul orbital, atom atau ion dalam bentuk padat (Fiolida & Singyu, 2016).

Spektrofotometer UV-DRS digunakan untuk menganalisis nilai *band gap* pada suatu senyawa berdasarkan pengukuran intensitas UV yang dipantulkan oleh sampel. Prinsip spektrofotometer UV-DRS didasarkan hukum Kubelka-Munk. Berdasarkan hukum Kubelka-Munk, bila suatu lapisan material memiliki ketebalan  $x$ , diradiasikan dengan sejumlah energi foton, maka material tersebut akan menyerap atau menghamburkan foton (Fiolida & Singyu, 2016).

Berikut persamaan reflektansi yaitu :

$$R' = \frac{R'(\text{sampel})}{R'(\text{standar})}$$

Persamaan Kubelka-Munk adalah :

$$F R' = \frac{(1 - R')^2}{2 R'}$$

Persamaan yang menyatakan hubungan absorbansi (A) dan reflektansi adalah sebagai berikut :

$$\text{Log} \frac{1}{R'} = A$$

Persamaan untuk mencari energi celah pita ( $E_g$ ) yaitu : (Fiolida & Singyu, 2016).

$$E_g = hv = \frac{hc}{\lambda}$$

$E_g$  adalah energi celah pita (eV),  $h$  adalah konstanta planck ( $6,626 \times 10^{-34}$  Js),  $c$  adalah kecepatan cahaya ( $3 \times 10^8$  m/s) dan  $\lambda$  adalah panjang gelombang (nm) (Fiolida & Singyu, 2016).

## J. Penelitian yang Relevan

(Safni et al., 2009) telah melakukan penelitian tentang degradasi *Metanil yellow* secara sonolisis dan fotolisis dengan penambahan  $\text{TiO}_2$ -Anatase. % degradasi *Metanil yellow* yang diperoleh yaitu 80,99% setelah 90 menit fotolisis pada pH 5, sedangkan secara sonolisis pada waktu perlakuan yang sama hanya diperoleh 26,86%.

(Sanjaya et al., 2017) telah melakukan penelitian tentang degradasi *Methylene blue* dengan metode fotosonolisis menggunakan penambahan ZnO-PEG. % degradasi *Methylene blue* yang diperoleh yaitu 94,55% setelah 120 menit radiasi dengan katalis ZnO, sementara dengan katalis ZnO-PEG 15% diperoleh 87,12%.

## **BAB V PENUTUP**

### **A. Kesimpulan**

Berdasarkan hasil penelitian yang telah dilakukan maka disimpulkan bahwa :

1. Waktu maksimum untuk degradasi *Methylene blue* 10 ppm menggunakan katalis ZnO dengan metode fotosonolisis didapatkan pada variasi waktu degradasi 120 menit dengan persentase degradasi 87,95%.
2. Konsentrasi doping CuO pada katalis ZnO maksimum dengan metode fotosonolisis selama 120 menit didapatkan pada variasi katalis ZnO-CuO 20% dengan persentase degradasi 90,33%.
3. Katalis ZnO-CuO 20% dikarakterisasi menggunakan XRD didapatkan ukuran partikel 14,04 – 32,80 nm dan nilai *band gap* diukur dengan spektrofotometer UV-DRS didapatkan 3,30 eV.

### **B. Saran**

Berdasarkan hasil penelitian yang telah dilakukan maka disarankan bahwa :

1. Mempelajari degradasi zat warna dilakukan dengan metode fotosonolisis dengan menggunakan doping katalis yang berbeda.
2. Mempelajari pengaruh pH, waktu dan konsentrasi larutan pada proses degradasi.
3. Mempelajari sifat optik dari katalis ZnO doping dalam mendegradasi suatu zat warna.

## DAFTAR PUSTAKA

- Adi, M., Firdausi, K. S., & Budi, W. S. (2007). Efek Magneto Optis pada Lapisan Tipis (ZnO). *Jurnal Berkala Fisika*, 10(01), 31–34.
- Bachvarova-Nedelcheva, A. D., Iordanova, R. S., Stoyanova, A. M., Gegova, R. D., Dimitriev, Y. B., & Loukanov, A. R. (2013). Photocatalytic Properties of ZnO/TiO<sub>2</sub> Powders Obtained via Combustion Gel Method. *Central European Journal of Chemistry*, 11(03), 364–370.
- Bhernama, B. G., Safni, & Syukri. (2015). Degradasi Zat Warna Metanil Yellow Secara Fotolisis Dan Penyinaran Matahari Dengan Penambahan Katalis TiO<sub>2</sub>-anatase dan SnO<sub>2</sub>. *Journal of Islamic Science and Technology*, 01(01), 49–62.
- Bismo, S. (2006). Teknologi Radiasi Sinar Ultra-Ungu (UV) dalam Rancang Bangun Proses Oksidasi Lanjut untuk Pencegahan Pencemaran Air dan Fasa Gas. In *Modul Kuliah Pencegahan Pencemaran*.
- Cotto-Maldonado, M. del C., Campo, T., Elizalde, E., Gómez-Martínez, A., Morant, C., & Márquez, F. (2013). Photocatalytic Degradation of Rhodamine-B Under UV-Visible Light Irradiation Using Different Nanostructured Catalysts. *American Chemical Science Journal*, 3(3), 178–202. <https://doi.org/10.9734/acsj/2013/2712>
- Day, R. A., & Underwood, A. L. (2002). Analisa Kuantitatif Kimia (*Terjemahan Sopyan, I.*). Erlangga.
- Dharma, H. (2009). Sintesis ZnO Nanorods menggunakan Metode Sol-Gel dengan Variasi Penambahan Polyethylene Glycol (PEG) dan Waktu Tahan Kondensasi Amonia.
- Duan, L., Lin, B., Zhang, W., Zhong, S., & Fu, Z. (2006). Enhancement of ultraviolet emissions from ZnO films by Ag doping. *Applied Physics Letters*, 88(23), 1–4. <https://doi.org/10.1063/1.2211053>
- Fiolida, & Singyu, I. A. (2016). Preparasi dan Karakterisasi Komposit CuO-Zeolit Alam untuk Fotodegradasi Zat Warna Rhodamin B dengan Sinar Ultraviolet. Universitas Negeri Yogyakarta.
- Hassanpour, M., Safardoust-Hojaghan, H., & Salavati-Niasari, M. (2017). Degradation of Methylene blue and Rhodamine B as Water Pollutants via Green Synthesized Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ZnO Nanocomposite. *Journal of Molecular*