

## BAB 1. PENDAHULUAN

### 1.1 Latar Belakang

Peningkatan populasi penduduk dan industrialisasi menyebabkan dampak negatif terhadap lingkungan, terutama pada lingkungan air. Sebagian besar pencemaran air berasal dari pembuangan limbah industri dan limbah rumah tangga. Polutan yang paling banyak terdeteksi di air merupakan senyawa organik, seperti pestisida, produk farmasi, serta pewarna yang berasal dari industri tekstil (Yusuf *et al.*, 2022). Salah satu pewarna organik tekstil yang menjadi polutan di air adalah *Direct Red 81* dengan rumus molekul  $C_{29}H_{19}N_5Na_2O_8S_2$  dan telah dikenal karena sifat karsinogenik serta toksisitasnya terhadap hewan dan manusia (Ebrahimi & Branch, 2015). Sejumlah metode eliminasi pewarna organik telah dikembangkan seperti metode osmosis balik (*reverse osmosis*), nanofiltrasi, koagulasi, biodegradasi, proses fenton, dan proses oksidasi lanjutan (*advance oxidation process / AOP*) (Keerthana *et al.*, 2021). Metode AOP seperti fotokatalisis, foto-fenton, dan sono fotokatalisis mendegradasi limbah organik dalam media air menggunakan oksidator kuat seperti radikal superoksida ( $\bullet O_2^-$ ) dan radikal hidroksida ( $\bullet OH$ ) menjadi senyawa yang kurang berbahaya seperti  $CO_2$  dan  $H_2O$ . Fotokatalisis merupakan metode yang paling efisien digunakan untuk eliminasi limbah organik karena aktivitas degradasinya tinggi, dapat digunakan berulang, memiliki stabilitas termal dan kimia yang baik, dan ramah lingkungan (Thakur *et al.*, 2020)(Keerthana *et al.*, 2021)(Rahmayeni *et al.*, 2023).

Senyawa yang umumnya digunakan sebagai fotokatalis adalah  $TiO_2$  dan  $ZnO$  karena memiliki kemampuan degradasi yang unggul. Namun, nilai *band gap* nya cukup tinggi yaitu  $> 3$  eV sehingga hanya mampu menyerap sinar UV, sedangkan intensitas sinar UV hanya sebagian kecil dari intensitas total sinar matahari (Verma *et al.*, 2023)(Jadhav *et al.*, 2021). Selain dua senyawa di atas, senyawa lain yang sering digunakan sebagai fotokatalis yaitu spinel ferit. Investigasi spinel ferit sebagai fotokatalis semakin menarik untuk dikaji karena aktivitas fotokatalitik, sifat magnetik, optik, dan dielektriknya dapat diubah melalui modifikasi strukturnya dengan proses substitusi (Altarawneh *et al.* 2023). Peningkatan aktivitas fotokatalitik spinel ferit dapat dilakukan melalui penurunan nilai *band gap*,

penurunan ukuran partikel untuk meningkatkan luas permukaan fotokatalis, dan peningkatan sifat magnet dari paramagnetik menjadi superparamagnetik untuk memudahkan pemisahan fotokatalis sehingga bisa digunakan berulang (Rahmayeni *et al.* 2021) (Abdel Maksoud *et al.*, 2020).

Spinel ferit merupakan senyawa oksida yang memiliki rumus umum  $AB_2O_4$ , A merupakan ion divalen ( $A = Fe^{2+}, Mg^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Zn^{2+}, Mn^{2+}$ ) dan B adalah ion  $Fe^{3+}$  (Naik *et al.*, 2020).  $ZnFe_2O_4$  merupakan senyawa spinel ferit yang paling populer digunakan untuk aplikasi fotokatalisis dibandingkan senyawa spinel ferit lainnya karena kemampuan serapannya di daerah cahaya tampak (47% dari total spektrum cahaya matahari). Hal ini disebabkan oleh nilai *band gap*-nya berada pada rentang serapan cahaya tampak (1,7 eV – 2,34 eV) (Rosales-González *et al.*, 2023)(Han *et al.*, 2014).  $ZnFe_2O_4$  memiliki struktur kristal spinel normal, kation  $Zn^{2+}$  menempati posisi tetrahedral dan kation  $Fe^{3+}$  menempati posisi oktahedral. Umumnya, celah di posisi oktahedral jauh lebih besar daripada di posisi tetrahedral, sehingga kation dengan radius yang lebih kecil ditempatkan di posisi tetrahedral dan yang lebih besar di posisi oktahedral (Bakhshi *et al.*, 2019)(Thakur *et al.*, 2020).

Aktivitas fotokatalitik dari  $ZnFe_2O_4$  dapat ditingkatkan melalui proses substitusi dengan ion tanah jarang seperti  $La^{3+}$ ,  $Sm^{3+}$ , dan  $Dy^{3+}$ . Hal ini disebabkan oleh proses substitusi menggunakan ion tanah jarang dapat menghambat pertumbuhan partikel (Hirosawa & Iwasaki, 2021)(Mariosi *et al.* 2020), meningkatkan penyerapan pada cahaya tampak, dan mencegah rekombinasi elektron/*hole* (e/h) dengan memperkenalkan tingkat energi baru dalam *band gap* senyawa  $ZnFe_2O_4$  (Abdo *et al.*, 2023).

Ion lantanum ( $La^{3+}$ ) sebagai salah satu ion tanah jarang terbukti secara efektif meningkatkan aktivitas fotokatalitik (Mulyawan *et al.*, 2023). Sintesis senyawa spinel ferit dengan proses substitusi  $La^{3+}$ , seperti  $CoFe_{2-x}La_xO_4$  (Mariosi *et al.* 2020) dan  $Mn_{0,5}Zn_{0,5}Fe_{2-x}La_xO_4$  menyebabkan penurunan ukuran partikel dan peningkatan sifat magnet dari paramagnetik menjadi superparamagnetik (Thakur *et al.*, 2016),  $Co_{0,65}Zn_{0,35}Fe_{2-x}La_xO_4$  menyebabkan peningkatan sifat dielektrik (Altarawneh *et al.* 2023),  $ZnFe_{2-x}La_xO_4$  menyebabkan peningkatan distribusi kation dan penurunan ukuran kristal (Mulyawan *et al.* 2023). Begitu juga dengan proses substitusi dengan muatan berbeda, seperti  $Mn_{1-x}La_xFe_2O_4$  menyebabkan penurunan

nilai *band gap* (Mohsin *et al.*, 2023),  $\text{Co}_{1-x}\text{Dy}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$  meningkatkan kapasitansi sepsifik material (Sharma *et al.*, 2024),  $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Ca}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$  meningkatkan sifat magnet dan feroelektrik material (Jain *et al.*, 2024),  $\text{CoHf}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$  meningkatkan aktivitas fotokatalitik (Ibeniaich *et al.*, 2024).

*Green synthesis* spinel ferit  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  menggunakan ekstrak tumbuhan seperti ekstrak buah kawista (*Limonia acidissima*) (Madhukara Naik *et al.*, 2019), ekstrak daun simbang darah (*Iresine herbstii*) (Rahmayeni *et al.*, 2021), dan ekstrak daun bunga kembang sepatu (*Hibiscus rosa-sinensis*) (Ansari *et al.*, 2023) dapat mencegah aglomerasi dan mengontrol ukuran partikel yang disintesis. Hal ini disebabkan oleh kandungan senyawa golongan polifenolik yang terdapat dalam ekstrak tumbuhan bertindak sebagai *capping agent*. Golongan polifenolik ini menghasilkan lapisan pelindung di sekitar senyawa yang disintesis. Lapisan ini mengandung gugus fungsional, seperti gugus bermuatan, yang menghasilkan gaya tolak mencegah agregasi dan ketidakstabilan nanopartikel (Yusefi *et al.*, 2021) (Cahyana *et al.*, 2021) (Munggari *et al.*, 2022). Sintesis  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  yang disubstitusi  $\text{La}^{3+}$  melalui pendekatan *green synthesis* menggunakan ekstrak daun Gambir sebagai *capping agent* belum ada dilaporkan. Ekstrak daun Gambir mengandung senyawa katekin, golongan senyawa polifenolik, sebagai komponen utama (Monica & Husna, 2022). Katekin dalam ekstrak daun Gambir telah diakui potensinya sebagai *capping agent* (Arief *et al.*, 2015). Studi sebelumnya oleh Anwar Kasim (2019) yang menyelidiki senyawa bioaktif dalam daun Gambir dari Muaro Paiti menggunakan *Gas Chromatography Mass Spectrometry* (GC-MS) menemukan kandungan katekin yang tinggi (50,53%) dalam ekstrak daun gambir (Kasim *et al.*, 2019).

Berdasarkan hasil penelitian di atas, maka pada penelitian ini dipaparkan hasil sintesis senyawa  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  yang disubstitusi  $\text{La}^{3+}$  untuk menghasilkan formula senyawa  $\text{ZnFe}_{2-x}\text{La}_x\text{O}_4$  dan  $\text{Zn}_{1-y}\text{La}_y\text{Fe}_2\text{O}_4$  sehingga diperoleh senyawa spinel ferit. Salah satu tantangan dalam proses substitusi ion  $\text{La}^{3+}$  adalah kelarutan ion  $\text{La}^{3+}$  (0,116 nm) yang memiliki jari-jari ionik lebih besar dibandingkan  $\text{Fe}^{3+}$  (0,064 nm) dan  $\text{Zn}^{2+}$  (0,060 nm), sehingga menyebabkan sukar terbentuk senyawa spinel ferit berfasa tunggal. Oleh karena itu, proses substitusi ion  $\text{La}^{3+}$  dilakukan dalam jumlah mol yang kecil ( $x$  dan  $y = 0, 0,05, 0,1, 0,15, \text{ dan } 0,20$ ). Sintesis dilakukan dengan

metode hidrotermal menggunakan ekstrak daun Gambir sebagai *capping agent*. Senyawa spinel ferit yang disintesis dibandingkan struktur kristal, morfologi, sifat optik, magnetik, serta aktivitas fotokatalitiknya dalam mendegradasi zat warna *Direct Red 81*.

## 1.2 Rumusan Masalah

1. Apakah sintesis senyawa  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  yang disubstitusi  $\text{La}^{3+}$  dengan formula senyawa  $\text{ZnFe}_{2-x}\text{La}_x\text{O}_4$  dan  $\text{Zn}_{1-y}\text{La}_y\text{Fe}_2\text{O}_4$  ( $x$  dan  $y = 0, 0,05, 0,1, 0,15, \text{ dan } 0,20$ ) dapat menghasilkan senyawa spinel ferit?
2. Bagaimana pengaruh variasi substituen  $\text{La}^{3+}$  pada senyawa  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  untuk formula  $\text{ZnFe}_{2-x}\text{La}_x\text{O}_4$  dan  $\text{Zn}_{1-y}\text{La}_y\text{Fe}_2\text{O}_4$  terhadap struktur, morfologi, sifat optik, dan magnetik senyawa yang dihasilkan?
3. Apakah fotokatalis  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  yang disubstitusi  $\text{La}^{3+}$  efektif dalam mendegradasi pewarna organik *Direct Red 81* di bawah sinar matahari?

## 1.3 Tujuan Penelitian

1. Mensintesis senyawa spinel ferit  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  yang disubstitusi  $\text{La}^{3+}$  dengan formula senyawa  $\text{ZnFe}_{2-x}\text{La}_x\text{O}_4$  dan  $\text{Zn}_{1-y}\text{La}_y\text{Fe}_2\text{O}_4$  ( $x$  dan  $y = 0, 0,05, 0,1, 0,15, \text{ dan } 0,20$ )
2. Menganalisis pengaruh variasi substituen  $\text{La}^{3+}$  pada senyawa  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  untuk formula  $\text{ZnFe}_{2-x}\text{La}_x\text{O}_4$  dan  $\text{Zn}_{1-y}\text{La}_y\text{Fe}_2\text{O}_4$  terhadap struktur, morfologi, sifat optik, dan magnetik senyawa yang dihasilkan.
3. Menganalisis efektivitas fotokatalis  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  yang disubstitusi  $\text{La}^{3+}$  dalam mendegradasi pewarna organik *Direct Red 81* di bawah sinar matahari.

## 1.4 Manfaat Penelitian

Penelitian ini diharapkan memberikan informasi terbaru mengenai pengaruh sintesis senyawa  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  yang disubstitusi  $\text{La}^{3+}$  untuk menghasilkan formula senyawa  $\text{ZnFe}_{2-x}\text{La}_x\text{O}_4$  dan  $\text{Zn}_{1-y}\text{La}_y\text{Fe}_2\text{O}_4$  terhadap morfologi, sifat optik, dan magnetik yang dihasilkan. Senyawa yang disintesis diharapkan memberikan kontribusi dalam pengembangan material fotokatalitik yang dapat digunakan untuk degradasi pewarna organik *Direct Red 81* dalam kehidupan sehari-hari.