

**STUDI FOTODEGRADASI *METHYL ORANGE* DAN *ACID YELLOW-25*
MENGUNAKAN KATALIS NANOPARTIKEL TiO_2 BERBASIS
EKSTRAK LIMBAH KULIT DUKU (*LANSIUM DOMESTICUM CORREA*)**

DISERTASI

DELIZA

2230412002



PROGRAM STUDI S3 ILMU KIMIA

DEPARTEMEN KIMIA

FAKULTAS MATEMATIKA DAN ILMU PENGETAHUAN ALAM

UNIVERSITAS ANDALAS

2026

**STUDI FOTODEGRADASI *METHYL ORANGE* DAN *ACID YELLOW-25*
MENGUNAKAN KATALIS NANOPARTIKEL TiO_2 BERBASIS
EKSTRAK LIMBAH KULIT DUKU (*LANSIUM DOMESTICUM CORREA*)**

DELIZA

2230412002



PROGRAM STUDI S3 ILMU KIMIA

DEPARTEMEN KIMIA

FAKULTAS MATEMATIKA DAN ILMU PENGETAHUAN ALAM

UNIVERSITAS ANDALAS

2026

RINGKASAN

Pencemaran air akibat limbah zat warna tekstil seperti *Methyl Orange* (MO) dan *Acid Yellow 25* (AY25) menjadi permasalahan lingkungan yang serius karena sifatnya yang toksik, stabil, dan sulit terurai secara alami. Keberadaan kedua zat warna tersebut dapat menghambat proses fotosintesis di perairan serta menghasilkan residu berbahaya bagi organisme hidup. Meski TiO_2 telah banyak digunakan sebagai fotokatalisis, Sebagian besar studi masih mengandalkan metode kimia yang kurang ramah lingkungan dan sering menghasilkan nanopartikel dengan stabilitas koloid terbatas. Selain itu, pemanfaatan ekstrak tanaman sebagai agen pereduksi dan *capping agent* ekstrak kulit duku (*Lansium domesticum* Correa) (LdC) belum ada dilaporkan, ekstrak tersebut mengandung flavonoid dan polifenol serta berpotensi meningkatkan pembentukan ROS. Penelitian terkait fotodegradasi simultan MO dan AY25 menggunakan TiO_2 hasil *green synthesis* juga masih terbatas, sehingga penelitian ini dikembangkan untuk mengisi gap tersebut. Penelitian ini bertujuan untuk mendegradasi MO dan AY25 melalui proses fotolisis menggunakan katalis nanopartikel TiO_2 (TiO_2 NPs) yang dibuat secara *green synthesis* dengan memanfaatkan ekstrak kulit LdC sebagai agen pereduksi dan *capping agent* alami. Serangkaian karakterisasi dilakukan menggunakan Spektrometer UV-Vis, FTIR, XRD, FE-SEM, PSA, BET dan BJH, Spektrometer UV-DRS, dan Zeta Potential, disertai analisis kinetika fotodegradasi, efek *scavenger*, reusabilitas katalis, serta identifikasi produk fotodegradasi menggunakan UPLC-QTOF/MS.

Hasil penelitian menunjukkan bahwa TiO_2 NPs berhasil disintesis dengan ditandai puncak absorbansi pada 239 nm ciri khas TiO_2 NPs yang mengandung ekstrak tanaman. Hasil analisis FTIR menunjukkan vibrasi Ti-O terkonfirmasi pada 654 cm^{-1} , analisis XRD mengkonfirmasi fase yang terbentuk anatase, ukuran kristal 19,7 nm, FESEM menunjukkan morfologi sperik berukuran rata-rata 17,6 nm, BET dan BJH menunjukkan luas permukaan $88,05\text{ m}^2/\text{g}$, diameter pori rata-rata 15,2281 nm dengan volume pori total $0,2299\text{ cm}^3/\text{g}$, nilai zeta potensial $-47,0\text{ mV}$ yang menandakan kestabilan koloid tinggi, dan spektrum UV-DRS mengkonfirmasi *band gap* 3,23 eV berkaitan untuk keefektifan proses fotokatalitik.

Efisiensi fotodegradasi kedua zat warna ini secara fotolisis meningkat signifikan dari 23,65% menjadi 95,00% untuk MO dan 21,93% menjadi 89,93% untuk AY25 menggunakan 10 mg TiO_2 NPs di bawah sinar UV-A. Reaksi mengikuti kinetika orde satu pertama dengan konstanta laju $k = 0,0060\text{ min}^{-1}$ untuk MO dan $0,0036\text{ min}^{-1}$ untuk AY25. Uji *scavenger* mengonfirmasi bahwa spesies reaktif utama yang berperan adalah superoksida ($\bullet\text{O}_2^-$) diuji dengan menambahkan 1,4-benzoquinon sebelum fotodegradasi, radikal hidroksil ($\bullet\text{OH}$) dengan penambahan isopropanol, elektron (e^-) dengan menambahkan kalium dikromat, dan *hole* (h^+) dengan penambahan ammonium oksalat, sedangkan uji reusabilitas menunjukkan efisiensi fotodegradasi tetap tinggi hingga tiga siklus dengan massa katalis 10 mg dibuktikan dengan hasil siklus pertama 89% kemudian turun bertahap menjadi 84%, 77,55% dan tingkat pemulihan 95.55% pada MO dan pada AY25 siklus pertama 82%, kemudian menurun menjadi 75%, kemudian 66% dan tingkat pemulihan 89%. Analisis UPLC-QTOF/MS menunjukkan bahwa MO dan AY25

awalnya memiliki puncak dominan pada RT $\pm 7,2$ menit dengan ion utama m/z 306.0921, menandakan molekul masih utuh. Setelah fotodegradasi, puncak ini menurun signifikan dan muncul fragmen baru seperti m/z 305–306 dan 107.0741, yang menunjukkan pemutusan ikatan azo dan kerusakan cincin aromatik. Perubahan pola kromatogram dan fragmentasi mengonfirmasi terbentuknya intermediet amina aromatik dan senyawa fenolik. Senyawa antara tersebut kemudian teroksidasi menjadi asam organik sederhana hingga tahap mineralisasi menjadi CO₂ dan H₂O yang aman bagi lingkungan. Dengan data ini, mekanisme fotodegradasi MO dapat diprediksi dan dijelaskan dengan baik.

Dengan demikian, MO dan AY25 berhasil didegradasi secara efisien menggunakan TiO₂ NPs hasil *green synthesis* berbasis ekstrak LdC. Pendekatan ini terbukti mampu meningkatkan kinerja fotokatalitik dalam mendegradasi zat warna azo, sekaligus menawarkan alternatif fotokatalis yang ramah lingkungan dan berpotensi diterapkan dalam pengolahan limbah tekstil secara berkelanjutan.

Kata Kunci: *Methyl Orange*, *Acid Yellow 25*, TiO₂ Nanopartikel, *Lansium domesticum Correa*, Fotokatalisis, UPLC-QTOF/MS.



SUMMARY

Water pollution caused by textile dyes such as Methyl Orange (MO) and Acid Yellow 25 (AY25) has become a serious environmental concern due to their toxic, highly stable, and non-biodegradable nature. The presence of these dyes can inhibit photosynthetic processes in aquatic environments and generate harmful residues for living organisms. Although TiO_2 has been widely utilized as a photocatalyst, most studies still rely on chemically driven synthesis routes that are less environmentally friendly and often produce nanoparticles with limited colloidal stability. Furthermore, the use of *Lansium domesticum* Correa (LdC) peel extract as a reducing and natural capping agent has not been previously reported, despite its richness in flavonoids and polyphenols that may enhance reactive oxygen species (ROS) generation. Research on the simultaneous photodegradation of MO and AY25 using green-synthesized TiO_2 also remains scarce, highlighting the need for further investigation.

This study aims to degrade MO and AY25 through a photolysis process using TiO_2 nanoparticles (TiO_2 NPs) synthesized via a green approach employing LdC peel extract as a natural reducing and capping agent. A comprehensive characterization of the synthesized nanoparticles was performed using UV–Vis spectroscopy, FTIR, XRD, FE-SEM, PSA, BET–BJH, UV-DRS, and zeta potential analyses, followed by photodegradation kinetic studies, scavenger assessments, catalyst reusability evaluation, and identification of degradation products using UPLC–QTOF/MS.

The results of this study demonstrate that TiO_2 NPs were successfully synthesized, as indicated by an absorption peak at 239 nm characteristic of TiO_2 nanoparticles incorporating plant-derived biomolecules. FTIR analysis confirmed the Ti–O vibration at 654 cm^{-1} , while XRD analysis verified the formation of the anatase phase with a crystallite size of 19.7 nm. FE-SEM images revealed spherical nanoparticles with an average size of 17.6 nm, and BET–BJH analysis showed a surface area of $88.05\text{ m}^2/\text{g}$, an average pore diameter of 15.2281 nm, and a total pore volume of $0.2299\text{ cm}^3/\text{g}$. The zeta potential of -47.0 mV indicated excellent colloidal stability, and UV-DRS measurements confirmed a band gap of 3.23 eV, supporting the high photocatalytic potential of the material.

The photodegradation efficiencies of MO and AY25 increased markedly under UV-A irradiation using 10 mg TiO_2 NPs, rising from 23.65% to 95.00% for MO and from 21.93% to 89.93% for AY25. The reactions followed pseudo-first-order kinetics with rate constants of $k = 0.0060\text{ min}^{-1}$ for MO and 0.0036 min^{-1} for AY25. Scavenger studies revealed that the dominant reactive species involved were superoxide radicals ($\bullet\text{O}_2^-$), hydroxyl radicals ($\bullet\text{OH}$), electrons (e^-), and holes (h^+), verified by the inhibiting effects of 1,4-benzoquinone, isopropanol, potassium dichromate, and ammonium oxalate, respectively. Reusability tests further showed that the photocatalytic performance remained high over three cycles, decreasing moderately from 89%, 84%, 77.55% with a recovery efficiency of 95.55% for MO, and from 82%, 75%, 66% with a recovery efficiency of 89% for AY25.

UPLC–QTOF/MS analysis confirmed the degradation pathway, showing that both dyes initially exhibited dominant peaks at RT = 7.2 min with a major ion at m/z 306.0921, corresponding to the intact molecules. Following photodegradation, the intensity of this peak decreased significantly, accompanied by the appearance of new fragments at m/z 305–306 and 107.0741, indicating azo-bond cleavage and aromatic ring breakdown. The shift in chromatographic and fragmentation patterns confirmed the formation of aromatic amine and phenolic intermediates, which were subsequently oxidized into simple organic acids before reaching full mineralization into CO₂ and H₂O. These findings enable a clear prediction and elucidation of the photodegradation mechanism of MO.

Overall, MO and AY25 were efficiently degraded using green synthesized TiO₂ NPs derived from LdC peel extract, demonstrating enhanced photocatalytic performance and offering a sustainable, environmentally friendly alternative for the treatment of azo dye contaminated textile wastewater.

Keywords: *Methyl Orange, Acid Yellow 25, TiO₂ Nanoparticle, Lansium domesticum Correa, Photocatalysis, UPLC-QTOF/MS*

