

BAB I. PENDAHULUAN

1.1 Latar Belakang

Krisis energi global menjadi tantangan utama dalam satu dekade terakhir seiring meningkatnya populasi dan pertumbuhan industri yang mendorong kenaikan permintaan energi dunia sebesar 2,2% pada tahun 2024. Hingga saat ini, bahan bakar fosil masih mendominasi pasokan energi global dan menjadi penyumbang utama emisi karbon dioksida (CO_2) yang memperparah efek rumah kaca, pemanasan global, perubahan iklim ekstrem, serta kerusakan ekosistem. Laporan dari *International Energy Agency* (2024) menunjukkan bahwa perkiraan pangsa bahan bakar fosil akan menurun menjadi 73% pada tahun 2030. Kondisi ini mendorong pengembangan energi terbarukan sebagai solusi energi ramah lingkungan yang dapat diperbarui dan berkelanjutan^{1,2}.

Di Indonesia, pengembangan energi terbarukan menjadi prioritas nasional untuk memperkuat ketahanan energi dan mengurangi ketergantungan pada bahan bakar fosil. Melalui Rencana Umum Energi Nasional (RUEN), pemerintah menargetkan kontribusi energi terbarukan sebesar 23% pada tahun 2025 dan meningkat menjadi 31% pada tahun 2050. Namun, realisasi bauran energi terbarukan nasional hingga saat ini masih berada pada kisaran 12–13%, sehingga diperlukan diversifikasi sumber energi alternatif yang lebih berkelanjutan³.

Pada sektor biofuel, Indonesia telah menunjukkan perkembangan signifikan melalui implementasi program biodiesel, tetapi pengembangan bioetanol masih relatif stagnan sejak tahun 2006. Salah satu kendala utama adalah keterbatasan pasokan *Fuel Grade Ethanol* (FGE) yang masih bergantung pada bahan baku generasi pertama berbasis molase, sehingga berpotensi menimbulkan persaingan dengan kebutuhan pangan. Oleh karena itu, pengembangan bioetanol generasi kedua berbasis biomassa lignoselulosa dari limbah pertanian dan agroindustri menjadi alternatif yang lebih berkelanjutan karena memanfaatkan limbah non-pangan yang melimpah di Indonesia^{3,4}.

Berdasarkan percobaan yang dilakukan Klein *et.al.*, (2024)⁵ dilaporkan bahwa limbah kulit pisang merupakan biomassa potensial untuk produksi bioetanol karena kandungan selulosa serta gula fermentatif yang cukup tinggi. Akan tetapi, keberadaan lignin yang melindungi hemiselulosa dan selulosa menyebabkan proses hidrolisis berlangsung kurang optimal sehingga ketersediaan gula fermentatif menjadi rendah. Kondisi ini berdampak pada rendahnya efisiensi produksi bioetanol, sebagaimana dilaporkan oleh Dewi *et.al.*, (2023)⁶ bahwa fermentasi kulit pisang tanpa tahap hidrolisis dan pretreatment hanya menghasilkan kadar etanol sebesar 3–3,5%. Oleh karena itu, diperlukan tahap pretreatment untuk mendekomposisi struktur lignoselulosa agar selulosa lebih mudah dikonversi menjadi gula fermentatif. Namun, metode pretreatment konvensional umumnya memerlukan energi tinggi, penggunaan bahan kimia yang besar, serta biaya operasional yang relatif mahal, hal ini menunjukkan perlunya modifikasi proses untuk meningkatkan efisiensi konversi menjadi bioetanol⁷.

Salah satu pendekatan paling menjanjikan saat ini adalah dengan metode fotokatalisis, karena memungkinkan pemanfaatan energi cahaya, khususnya sinar matahari, yang melimpah, ramah lingkungan, dan dapat mengurangi kebutuhan energi termal yang umumnya digunakan pada proses hidrolisis konvensional⁸. Dalam aplikasi fotokatalisis, titanium dioksida (TiO_2) merupakan semikonduktor yang paling banyak digunakan karena memiliki aktivitas fotokatalitik yang baik, stabilitas termal tinggi, tidak beracun, serta biaya produksi yang relatif rendah. Selain itu, TiO_2 juga memiliki sifat optik dan dielektrik yang mendukung penggunaannya dalam berbagai aplikasi katalitik. Meskipun demikian, TiO_2 murni memiliki keterbatasan berupa nilai *band gap* yang relatif besar sehingga hanya aktif pada radiasi *ultraviolet* (UV) dengan panjang gelombang kurang dari 400 nm, yang jumlahnya sangat terbatas dalam spektrum matahari. Oleh karena itu, berbagai strategi modifikasi telah dikembangkan untuk meningkatkan aktivitas fotokatalitik TiO_2 , salah satunya melalui teknik doping logam transisi⁹.

Beberapa penelitian sebelumnya telah melaporkan keberhasilan sintesis V-doped TiO_2 . Yu *et al.* (2019) berhasil mensintesis V-doped TiO_2 melalui metode sol-gel dan menunjukkan bahwa doping vanadium mampu menghasilkan *oxygen vacancy* serta pusat Ti^{3+} yang berkontribusi terhadap penurunan *band gap* dari 3,25 eV menjadi 2,34 eV sehingga meningkatkan aktivitas fotokatalitik pada daerah cahaya tampak¹⁰. Selanjutnya, Sacco *et al.* (2019) melaporkan sintesis V-doped TiO_2 pada suhu ruang menggunakan metode sol-gel yang menghasilkan fotokatalis dengan aktivitas yang baik untuk degradasi kafein, dan menghasilkan material dengan distribusi dopan yang relatif homogen dengan proses sintesis yang sederhana¹¹. Selain itu, Imoisili dan Jen *et al.* (2023) berhasil mensintesis nanokatalis V-doped TiO_2 melalui pendekatan *microwave-assisted sol-gel* dan memperoleh peningkatan absorpsi cahaya tampak serta penurunan *band gap* hingga 2,35 eV dibandingkan TiO_2 murni¹². Meskipun berbagai penelitian tersebut menunjukkan bahwa metode sol-gel mampu menghasilkan distribusi dopan yang homogen, beberapa studi melaporkan bahwa metode ini masih memiliki keterbatasan dalam mengendalikan aglomerasi partikel dan pertumbuhan kristal. Kondisi tersebut dapat menyebabkan penurunan luas permukaan spesifik yang berdampak pada menurunnya aktivitas fotokatalitik material¹³. Oleh karena itu, diperlukan pendekatan sintesis yang mampu mempertahankan homogenitas dopan sekaligus meningkatkan kristalinitas dan mengontrol pertumbuhan partikel.

Salah satu metode yang banyak digunakan untuk memenuhi kebutuhan tersebut adalah metode hidrotermal atau solvothermal, yang dikenal mampu menghasilkan material dengan kristalinitas tinggi serta morfologi yang lebih terkontrol. Khan *et al.* (2013) berhasil mensintesis V-doped TiO_2 melalui metode hidrotermal dan melaporkan bahwa seluruh sampel memiliki fase anatase dengan kristalinitas yang baik serta distribusi ukuran partikel yang seragam. Doping vanadium terjadi secara substitusional pada posisi Ti dalam kisi TiO_2 , yang menyebabkan peningkatan absorpsi cahaya tampak dan aktivitas fotokatalitik¹⁴. Selanjutnya,

Lu *et al.* (2015) melaporkan sintesis *nanosheet* V-doped TiO₂ melalui metode hidrotermal satu tahap dan menunjukkan bahwa doping vanadium mampu meningkatkan konsentrasi Ti³⁺ dan *oxygen vacancy* serta berperan sebagai *electron trap* yang menghambat rekombinasi pasangan *elektron-hole* sehingga aktivitas fotokatalitik di bawah cahaya tampak meningkat secara signifikan¹⁵. Temuan serupa dilaporkan oleh Thuy *et al.* (2012), yang berhasil mensintesis nanopartikel V-doped TiO₂ berfase anatase dengan ukuran kristalit sekitar 10–20 nm melalui metode hidrotermal. Metode ini mampu menghasilkan kristalinitas yang baik sekaligus memfasilitasi integrasi ion vanadium ke dalam kisi TiO₂. Keberhasilan integrasi tersebut ditunjukkan oleh terbentuknya spesies V⁴⁺ dalam struktur material, yang berperan dalam membentuk tingkat energi baru dan meningkatkan pemisahan pasangan *elektron-hole* sehingga aktivitas fotokatalitik menjadi lebih baik¹⁶. Meskipun metode hidrotermal dan solvothermal unggul dalam meningkatkan kristalinitas, mengontrol ukuran partikel, dan menghasilkan luas permukaan yang tinggi, homogenitas distribusi dopan sering kali sangat bergantung pada proses pencampuran prekursor sebelum tahap kristalisasi. Oleh karena itu, kombinasi metode sol-gel dan solvothermal menjadi pendekatan yang menjanjikan karena dapat menggabungkan keunggulan homogenitas dopan dari metode sol-gel dengan keunggulan kristalinitas dan kontrol morfologi dari metode solvothermal¹⁷.

Keunggulan kombinasi metode sol-gel dan hidrotermal telah dibuktikan oleh penelitian yang dilakukan oleh Seck *et al.* (2013). Penelitian tersebut membandingkan karakteristik TiO₂ yang disintesis menggunakan metode sol-gel dan kombinasi sol-gel–hidrotermal. Hasil penelitian menunjukkan bahwa perlakuan hidrotermal setelah proses sol-gel mampu meningkatkan kristalinitas material, menghasilkan ukuran kristalit yang lebih kecil, serta memperbesar luas permukaan spesifik dibandingkan metode sol-gel tunggal. Selain itu, proses kristalisasi yang berlangsung dalam sistem tertutup pada kondisi temperatur dan tekanan terkontrol memungkinkan pembentukan struktur kristal yang lebih teratur serta mengurangi pertumbuhan partikel yang berlebihan. Temuan tersebut menunjukkan bahwa kombinasi metode sol-gel–hidrotermal/solvothermal tidak hanya mempertahankan keunggulan metode sol-gel dalam menghasilkan pencampuran prekursor yang homogen, tetapi juga mampu mengatasi keterbatasannya melalui peningkatan kualitas kristal dan pengendalian morfologi material¹⁷. Oleh karena itu, pendekatan kombinasi sol-gel–hidrotermal/solvothermal dipilih dalam penelitian ini karena berpotensi menghasilkan V-doped TiO₂ dengan distribusi dopan yang homogen, kristalinitas yang tinggi, ukuran partikel yang lebih kecil, serta luas permukaan yang lebih besar, sehingga diharapkan mampu meningkatkan pemisahan pasangan *elektron-hole* dan aktivitas fotokatalitik.

Meskipun efektivitas V-doped TiO₂ dalam berbagai bidang fotokatalisis telah banyak diteliti, pemanfaatannya pada proses pretreatment lignoselulosa untuk produksi bioetanol masih sangat terbatas, khususnya pada limbah kulit pisang. Oleh karena itu, penelitian ini dilakukan untuk mengembangkan material fotokatalis serta metode pretreatment yang lebih

efektif guna meningkatkan efisiensi produksi bioetanol berkelanjutan dan mendukung realisasi bauran energi terbarukan nasional.

1.2 Rumusan Masalah

Dengan mengacu pada latar belakang yang telah diuraikan, maka rumusan permasalahan dalam penelitian ini adalah sebagai berikut:

1. Bagaimana karakteristik fotokatalis V-doped TiO_2 yang disintesis menggunakan variasi konsentrasi dopan vanadium?
2. Bagaimana pengaruh doping vanadium terhadap aktivitas fotokatalitik V-doped TiO_2 pada proses pretreatment lignoselulosa limbah kulit pisang?
3. Bagaimana pengaruh hasil pretreatment fotokatalitik menggunakan V-doped TiO_2 terhadap bioetanol yang dihasilkan?

1.3 Tujuan Penelitian

Tujuan penelitian ini adalah:

1. Menganalisis karakteristik fotokatalis V-doped TiO_2 yang disintesis menggunakan variasi konsentrasi dopan vanadium
2. Menentukan pengaruh doping vanadium terhadap aktivitas fotokatalitik V-doped TiO_2 pada proses pretreatment lignoselulosa limbah kulit pisang
3. Menentukan pengaruh hasil pretreatment fotokatalitik menggunakan V-doped TiO_2 terhadap bioetanol yang dihasilkan

1.4 Manfaat Penelitian

Penelitian ini diharapkan dapat memberikan informasi mengenai karakteristik V-doped TiO_2 serta aktivitas fotokatalitiknya pada proses pretreatment dalam meningkatkan produksi gula fermentatif untuk konversi limbah kulit pisang menjadi bioetanol. Selain itu, penelitian ini diharapkan dapat meningkatkan nilai tambah limbah kulit pisang, mendukung pengurangan limbah biomassa dan pengembangan energi terbarukan yang lebih ramah lingkungan.

