

BAB I. PENDAHULUAN

1.1 Latar Belakang

Pencemaran lingkungan akibat limbah industri merupakan salah satu permasalahan global yang terus meningkat seiring dengan perkembangan sektor manufaktur. Industri tekstil, percetakan, kertas, kulit, dan makanan menghasilkan limbah cair yang mengandung berbagai senyawa organik berbahaya, salah satunya adalah zat warna sintetis¹. Diperkirakan sekitar 10–15% zat warna yang digunakan dalam proses pewarnaan terbuang ke lingkungan melalui limbah cair selama proses produksi dan masuk ke lingkungan tanpa pengolahan yang memadai². Keberadaan zat warna dalam badan perairan dapat menghambat penetrasi cahaya matahari, mengganggu proses fotosintesis organisme akuatik, meningkatkan nilai *Biological Oxygen Demand* (BOD) dan *Chemical Oxygen Demand* (COD), serta menurunkan kualitas ekosistem perairan³. Selain itu, beberapa zat warna sintetis diketahui memiliki sifat toksik, mutagenik, dan karsinogenik sehingga berpotensi membahayakan kesehatan manusia maupun organisme hidup lainnya⁴.

Methyl Orange (MO) dan *Congo Red* (CR) merupakan dua jenis zat warna azo yang banyak digunakan dalam berbagai sektor industri karena memiliki stabilitas warna yang tinggi dan biaya produksi yang relatif rendah⁵. Kedua senyawa tersebut memiliki gugus azo ($-N=N-$) yang terikat pada cincin aromatik sehingga menunjukkan kestabilan kimia yang tinggi dan sulit terdegradasi secara alami⁶. Struktur molekul yang kompleks menyebabkan kedua zat warna tersebut bersifat persisten di lingkungan dan sulit dihilangkan melalui proses pengolahan limbah konvensional⁷. Selain itu, proses degradasi parsial zat warna azo dapat menghasilkan senyawa amina aromatik yang bersifat toksik dan berpotensi menyebabkan gangguan kesehatan apabila terakumulasi dalam lingkungan maupun rantai makanan⁸.

Berbagai metode telah dikembangkan untuk mengatasi pencemaran limbah zat warna, seperti adsorpsi, koagulasi-flokulasi, filtrasi membran, oksidasi kimia, dan pengolahan biologis⁹. Metode adsorpsi banyak digunakan karena sederhana dan efisien, namun hanya memindahkan polutan dari fase cair ke fase padat tanpa menghancurkan struktur pencemar secara permanen¹⁰. Metode koagulasi-flokulasi mampu menurunkan konsentrasi zat warna, tetapi menghasilkan lumpur dalam jumlah besar yang memerlukan penanganan lanjutan¹¹. Sementara itu, metode biologis sering kali kurang efektif untuk mendegradasi zat warna azo karena struktur molekulnya yang kompleks dan stabil terhadap aktivitas mikroorganisme¹². Keterbatasan berbagai metode tersebut mendorong pengembangan teknologi pengolahan limbah yang lebih efektif dan mampu menguraikan polutan menjadi senyawa yang lebih sederhana dan aman bagi lingkungan¹³.

Salah satu teknologi yang berkembang pesat dalam pengolahan limbah adalah *Advanced Oxidation Processes* (AOPs). Teknologi ini bekerja melalui pembentukan spesies oksidator kuat, terutama radikal hidroksil ($\cdot OH$), yang memiliki potensial oksidasi tinggi sehingga mampu mengoksidasi berbagai senyawa organik kompleks menjadi karbon dioksida,

air, dan senyawa sederhana lainnya¹⁴. Di antara berbagai metode AOPs yang telah dikembangkan, fotokatalisis menjadi salah satu teknologi yang paling menjanjikan karena mampu memanfaatkan energi cahaya untuk menghasilkan spesies reaktif yang berperan dalam proses degradasi polutan organik¹⁵. Selain memiliki efisiensi yang tinggi, metode fotokatalisis juga relatif ramah lingkungan dan tidak menghasilkan limbah sekunder dalam jumlah besar. Fotokatalisis heterogen memiliki keunggulan karena mampu mendegradasi polutan secara mineralisasi tanpa menghasilkan limbah sekunder dalam jumlah besar serta dapat mengubah senyawa organik berbahaya menjadi produk akhir yang relatif tidak berbahaya berupa CO_2 dan H_2O ¹⁶.

Fotokatalisis merupakan proses yang melibatkan material semikonduktor sebagai katalis. Ketika material semikonduktor menyerap energi cahaya yang sama atau lebih besar daripada energi celah pita (band gap), elektron pada pita valensi akan tereksitasi menuju pita konduksi sehingga menghasilkan pasangan elektron-hole¹⁷. Pasangan elektron-hole tersebut kemudian berpartisipasi dalam reaksi redoks pada permukaan katalis untuk menghasilkan radikal hidroksil ($\cdot\text{OH}$) dan radikal superoksida ($\text{O}_2^{\cdot-}$) yang berperan dalam proses degradasi senyawa organik¹⁸. Kedua spesies reaktif tersebut berperan penting dalam proses degradasi senyawa organik hingga menjadi produk yang lebih sederhana dan tidak berbahaya. Efektivitas proses fotokatalisis sangat dipengaruhi oleh sifat material yang digunakan, seperti struktur kristal, luas permukaan, kemampuan menyerap cahaya, serta laju rekombinasi pasangan elektron-hole¹⁹.

Dalam beberapa tahun terakhir, material berbasis spinel ferrit (MFe_2O_4) banyak dikembangkan sebagai fotokatalis karena memiliki stabilitas kimia yang tinggi, sifat magnetik yang baik, serta kemampuan menyerap cahaya tampak. Spinel ferrit merupakan material oksida campuran dengan rumus umum MFe_2O_4 , di mana M merupakan ion logam divalen seperti Ni^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} , Mn^{2+} , dan Mg^{2+} ²⁰. Struktur kristalnya tersusun atas situs tetrahedral (A) dan oktahedral (B) yang memungkinkan distribusi kation yang beragam sehingga menghasilkan sifat magnetik, optik, dan listrik yang unik²¹. Ferrit memiliki energi celah pita yang lebih sempit sehingga mampu memanfaatkan spektrum cahaya tampak secara lebih efektif²². Selain itu, sifat magnetik ferrit memungkinkan pemisahan katalis dari media reaksi menggunakan medan magnet eksternal sehingga memudahkan proses penggunaan ulang (*reusability*) dan meningkatkan efisiensi operasional²³.

Salah satu material ferrit yang banyak diteliti adalah NiFe_2O_4 . Material ini memiliki struktur spinel terbalik, stabilitas termal yang tinggi, serta sifat magnetik yang baik²⁴. Selain itu, NiFe_2O_4 memiliki energi celah pita yang relatif sempit sehingga mampu menyerap cahaya tampak dan menunjukkan aktivitas fotokatalitik yang baik²⁵. Di sisi lain, ZnFe_2O_4 merupakan ferrit dengan kemampuan penyerapan cahaya tampak yang tinggi, stabilitas kimia yang baik, dan ramah lingkungan²⁶. Material ini juga telah dilaporkan menunjukkan aktivitas fotokatalitik yang efektif dalam degradasi berbagai zat warna organik²⁷.

Penggabungan kedua material tersebut dalam sistem $\text{Zn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ menjadi salah satu strategi yang menarik untuk meningkatkan performa fotokatalitik²⁸. Substitusi ion Ni^{2+} terhadap Zn^{2+} dapat mempengaruhi distribusi kation pada situs tetrahedral dan oktahedral sehingga menyebabkan perubahan parameter kisi, ukuran kristalit, sifat magnetik, serta energi celah pita material²⁹. Perubahan tersebut berpengaruh langsung terhadap kemampuan material dalam menyerap cahaya tampak dan menghambat rekombinasi pasangan elektron-hole. Oleh karena itu, pengaturan komposisi Ni dan Zn menjadi pendekatan yang efektif untuk mengoptimalkan aktivitas fotokatalitik ferrit spinel dalam degradasi senyawa organik berbahaya³⁰.

Karakteristik material ferrit sangat dipengaruhi oleh metode sintesis yang digunakan karena berpengaruh terhadap ukuran kristalit, morfologi, kristalinitas, dan kemurnian fase material³¹. Berbagai metode sintesis telah dikembangkan, seperti kopresipitasi, sol-gel, *combustion*, dan hidrotermal. Metode kopresipitasi relatif sederhana namun rentan menghasilkan aglomerasi partikel³², sedangkan metode sol-gel mampu menghasilkan homogenitas yang baik tetapi memerlukan proses pemanasan lanjutan³³. Metode *combustion* memiliki waktu sintesis yang singkat, namun kontrol ukuran partikel dan morfologi masih menjadi tantangan³⁴.

Di antara berbagai metode tersebut, metode hidrotermal banyak digunakan karena mampu menghasilkan material dengan kristalinitas tinggi, kemurnian fase yang baik, ukuran partikel yang seragam, serta morfologi yang lebih terkontrol. Selain itu, sintesis hidrotermal berlangsung pada suhu yang relatif lebih rendah dibandingkan metode padatan (*solid-state reaction*) sehingga lebih efisien dalam pembentukan struktur spinel ferrit. Pengaturan parameter sintesis seperti suhu, waktu reaksi, pH, dan konsentrasi prekursor juga memungkinkan pengendalian ukuran partikel dan sifat material yang dihasilkan. Oleh karena itu, metode hidrotermal menjadi salah satu metode yang banyak digunakan untuk sintesis nanopartikel ferrit dengan karakteristik yang sesuai untuk aplikasi fotokatalitik³⁵.

Sejalan dengan perkembangan konsep *green chemistry*, penggunaan bahan alami sebagai *capping agent* mulai banyak diterapkan dalam sintesis material nanostruktur. Penggunaan *capping agent* alami dapat mengurangi penggunaan bahan kimia berbahaya sekaligus meningkatkan stabilitas nanopartikel yang dihasilkan. Salah satu sumber senyawa alami yang berpotensi digunakan adalah daun jambu biji (*Psidium guajava* L). Daun jambu biji diketahui mengandung berbagai senyawa bioaktif seperti flavonoid, quercetin, catechin, dan gallic acid yang memiliki gugus hidroksil aktif. Senyawa-senyawa tersebut mampu berinteraksi dengan ion logam selama proses sintesis, mengontrol proses nukleasi, menghambat pertumbuhan kristal yang berlebihan, mengurangi aglomerasi partikel, serta meningkatkan homogenitas dan luas permukaan material yang dihasilkan³⁶.

Berbagai penelitian telah melaporkan sintesis NiFe_2O_4 , ZnFe_2O_4 , maupun $\text{Zn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ menggunakan metode kopresipitasi, sol-gel, dan hidrotermal untuk aplikasi

degradasi zat warna organik. Namun, sebagian besar penelitian masih menggunakan agen penstabil sintetis dan hanya berfokus pada satu jenis zat warna³⁷. Selain itu, kajian mengenai penggunaan ekstrak daun *Psidium guajava* L sebagai *capping agent* dalam sintesis hidrotermal $Zn_{1-x}Ni_xFe_2O_4$ serta pengaruh variasi komposisi Ni dan Zn terhadap karakteristik struktur, sifat optik, morfologi, dan aktivitas fotokatalitik dalam degradasi dua zat warna azo, yaitu *Methyl Orange* dan *Congo Red*, masih sangat terbatas³⁸.

Berdasarkan uraian tersebut, penelitian ini dilakukan untuk mensintesis nanopartikel $Zn_{1-x}Ni_xFe_2O_4$ ($x = 0; 0,2; 0,4; 0,6; 0,8; \text{ dan } 1$) menggunakan metode hidrotermal dengan memanfaatkan ekstrak daun *Psidium guajava* L sebagai *capping agent*. Variasi komposisi Ni dan Zn dilakukan untuk mempelajari pengaruh substitusi ion logam terhadap struktur kristal, morfologi, sifat optik, dan aktivitas fotokatalitik material yang dihasilkan. Material hasil sintesis kemudian dikarakterisasi menggunakan X-Ray Diffraction (XRD), Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR), Scanning Electron Microscopy-Energy Dispersive X-ray Spectroscopy (SEM-EDX), dan Diffuse Reflectance Spectroscopy UV-Vis (DRS UV-Vis). Selanjutnya, aktivitas fotokatalitik material dievaluasi melalui degradasi *Methyl Orange* dan *Congo Red* di bawah penyinaran sinar matahari. Penggunaan ekstrak daun *Psidium guajava* L sebagai *capping agent* pada sintesis hidrotermal $Zn_{1-x}Ni_xFe_2O_4$ diharapkan mampu menghasilkan material dengan ukuran partikel yang lebih terkontrol, luas permukaan yang lebih besar, serta aktivitas fotokatalitik yang lebih baik sehingga berpotensi diaplikasikan sebagai fotokatalis ramah lingkungan untuk pengolahan limbah zat warna organik.

1.2 Rumusan Masalah

Berdasarkan uraian latar belakang, maka perlu diteliti:

1. Apakah material $Zn_{1-x}Ni_xFe_2O_4$ dapat disintesis menggunakan metode hidrotermal dengan ekstrak daun *Psidium guajava* L sebagai *capping agent*?
2. Bagaimana karakter, struktur, morfologi, dan sifat optik serta sifat lainnya dari material yang dihasilkan?
3. Bagaimana potensi aktivitas fotokatalitik $Zn_{1-x}Ni_xFe_2O_4$ dalam degradasi zat warna *Methyl Orange* dan *Congo Red*?

1.3 Tujuan Penelitian

Penelitian ini bertujuan untuk:

1. Mensintesis material $Zn_{1-x}Ni_xFe_2O_4$ menggunakan metode hidrotermal dengan ekstrak daun *Psidium guajava* L sebagai *capping agent*.
2. Mengkarakterisasi material $Zn_{1-x}Ni_xFe_2O_4$ menggunakan teknik XRD, FTIR, SEM-EDX, dan UV-Vis DRS.
3. Mengevaluasi aktivitas fotokatalitik $Zn_{1-x}Ni_xFe_2O_4$ sebagai fotokatalis ramah lingkungan dalam proses degradasi zat warna *Methyl Orange* dan *Congo Red*.

1.4 Manfaat Penelitian

Penelitian ini diharapkan dapat memberikan kontribusi dalam pengembangan material fotokatalis berbasis spinel ferrit $\text{Zn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ melalui metode hidrotermal dengan pendekatan sintesis yang lebih ramah lingkungan menggunakan ekstrak daun *Psidium guajava L* sebagai *capping agent*. Hasil penelitian ini diharapkan mampu memberikan pemahaman mengenai hubungan antara metode sintesis, karakteristik material, dan aktivitas fotokatalitiknya dalam mendegradasi zat warna *Methyl Orange* dan *Congo Red*. Selain itu, penelitian ini berpotensi menjadi alternatif solusi dalam pengolahan limbah zat warna yang lebih efektif, efisien, dan berkelanjutan, serta dapat dijadikan sebagai referensi bagi penelitian selanjutnya dalam bidang material fotokatalis berbasis sumber daya alam.

