

BAB II TINJAUAN PUSTAKA

2.1 Kajian Pustaka

Penelitian yang berkaitan dengan sintesis fotokatalis yang bertujuan untuk mendegradasi zat warna metilen biru salah satunya penelitian yang dilakukan oleh Nuraini, (2021) yaitu sintesis dan karakterisasi seng ferit ($ZnFe_2O_4$) menggunakan ekstrak buah buni (*Antidesma bunius L*) sebagai katalis fotodegradasi rhodamin-B menggunakan metode kopresipitasi dengan persentase degradasi rhodamin-B sebesar 58%.

Selanjutnya Putri dkk, (2021) telah melakukan degradasi zat warna rhodamin-B menggunakan fotokatalis seng ferit ($ZnFe_2O_4$) ekstrak daun pucuk idat (*Cratoxylum glaucum*) menggunakan metode kopresipitasi dengan persentase degradasi warna rhodamin-B sebesar 16,42%.

Silambarasu dkk, (2017) yang telah berhasil mensintesis nanopartikel seng ferit ($ZnFe_2O_4$) dengan metode iradiasi gelombang mikro sederhana dan metode pemanasan konvensional dengan efisiensi degradasi warna metilen biru sebesar 91,43%.

Kemudian Febrialita, dkk (2021) menggunakan ekstrak daun simbang darah (*Iresine herbstii*) untuk mensintesis nanopartikel seng ferit ($ZnFe_2O_4$) melalui metode hidrotermal yang kemudian digunakan sebagai fotokatalis untuk mendegradasi zat warna merah dengan persentase degradasi sebesar 99,66%.

Bayahia, (2023) telah melakukan *green synthesis* fotokatalis $ZnFe_2O_4$ berstruktur nano dengan menggunakan ekstrak *Ziziphus mauritiana* dan *Salvadora persica* untuk degradasi fotokatalitik kristal violet di bawah sinar matahari dengan hasil katalis yang stabil dengan persentase degradasi sebesar 91%.

2.2 Landasan Teori

2.2.1 Daun Sawo Duren (*Chrysophyllum cainito*)

Tumbuhan sawo duren (*Chrysophyllum cainito*) merupakan tumbuhan yang sangat mudah tumbuh di hutan hujan tropis Indonesia. Pengambilan senyawa tertentu dari daun sawo duren diperlukan metode ekstraksi.



Gambar 2.1 Daun sawo duren (*Chrysophyllum cainito*)

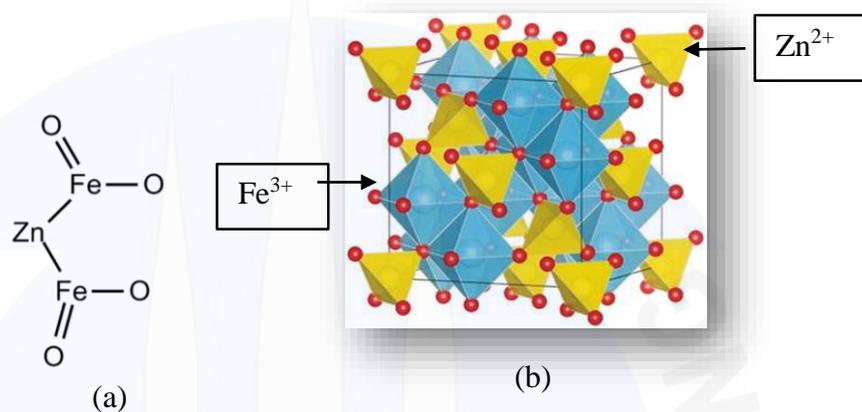
Klasifikasi dari sawo duren adalah sebagai berikut:

Kingdom :	Plantae
Subkingdom:	Tracheobionta
Divisi:	Magnoliophyta
Subdivisi :	Spermatophyta
Kelas :	Magnoliopsida
Subkelas:	Dilleniidae
Ordo:	Ebenales
Famili :	Sapotaceae cainito L

Hasil skrining fitokimia pada daun sawo duren yang dilakukan oleh Roni dkk (2019) menunjukkan daun sawo duren mengandung flavonoid. Senyawa-senyawa fitokimia yang terdapat dalam ekstrak daun sawo duren tersebut berperan sebagai agen pereduksi yang memediasi biosintesis struktur nano seng oksida (ZnO). Adanya berbagai metabolit dalam ekstrak daun turut berkontribusi dalam perubahan ion seng menjadi ZnO berstruktur nano (Bhuyan, 2015).

2.2.2 Seng ferit (ZnFe_2O_4)

Material seng ferit memiliki sifat bahan yang resultan medan magnet atomis. Nanopartikel ZnFe_2O_4 memiliki struktur yang berbeda dari bulk-nya yaitu kubik spinel normal. Magnet ini dapat dimanfaatkan sebagai bahan komponen elektronika seperti; induktor, transformator, dan komponen yang menggunakan material magnet lain sehingga komponen yang dihasilkan memiliki kelebihan yang khas dari pada komponen lainnya (Haliday dkk, 1989). Struktur seng ferit (ZnFe_2O_4) dapat ditunjukkan pada gambar 2.2



Gambar 2.2 (a) Struktur kimia dan (b) Struktur kristal seng ferit (ZnFe_2O_4) (Galinetto, dkk 2018)

ZnFe_2O_4 merupakan salah satu senyawa magnetik yang memiliki struktur kristal spinel kubik yang mengandung ion Zn^{2+} dan Fe^{3+} . Ion Zn^{2+} menempati situs tetrahedral, sedangkan ion Fe^{3+} menempati situs oktahedral (Gafton dkk, 2016). Seng ferit (ZnFe_2O_4) digunakan dalam banyak aplikasi diantaranya sebagai sensor biomolekuler, *drug delivery*, purifikasi, di antara berbagai aplikasi seng ferit termasuk katalis magnetis yang baik untuk diaplikasikan pada teknologi fotokatalis karena beberapa kelebihan yang dimiliki seng ferit (ZnFe_2O_4).

2.2.3 Fotodegradasi

Fotodegradasi merupakan suatu proses penguraian senyawa (organik) dengan dibantu oleh energi foton. Proses fotodegradasi sangat memerlukan suatu fotokatalis yang pada umumnya merupakan material berbahan semikonduktor (Wardhani dkk, 2016). Sedangkan fotokatalisis adalah gabungan antara katalis dan proses fotokimia. Dalam hal ini, untuk mempercepat proses transformasi

kimia, maka diperlukan cahaya dan katalis (Linsebigler dkk, 1995). Pada proses ini, katalis memiliki kemampuan yang berlipat untuk mengadsorpsi foton yang dilakukan secara bersamaan. Induksi oleh sinar menimbulkan terjadinya perpindahan (eksitasi) elektron yang berada pada pita valensi ke pita induksi. Proses ini nantinya menghasilkan *hole* yang akan bereaksi dengan molekul H₂O untuk menghasilkan senyawa radikal hidroksil (Andayani dkk, 2007). prinsip fotodegradasi adalah adanya loncatan elektron dari pita valensi ke pita konduksi pada logam semikonduktor jika dikenai suatu energi foton. Metode fotokatalitik memiliki beberapa kelebihan yaitu relative lebih ekonomis, bahan-bahannya lebih mudah didapatkan dan proses pengerjaannya juga mudah. (Aliah dkk, 2015).

2.2.4 Metilen biru (C₁₆H₁₈N₃SCl)

Metilen Biru yang memiliki rumus kimia C₁₆H₁₈N₃SCl adalah senyawa hidrokarbon aromatik yang beracun dan merupakan zat warna kationik dengan daya adsorpsi yang sangat kuat. Zat warna metilen biru digunakan secara luas pada industri tekstil dan menjadi perhatian besar dalam proses pengolahan limbah karena warnanya yang sulit diuraikan. Senyawa ini bersifat toksik, menyebabkan mutasi genetik dan berpengaruh pada reproduksi. Metilen biru memiliki berat molekul 319,86 g mol⁻¹, dengan titik lebur di 105°C, berwarna biru, tidak berbau, dan stabil dalam udara serta mudah larut dalam air (Khulud, 2016)



Gambar 2.3 Struktur metilen biru (Elsa dkk, 2015)

Senyawa metilen biru dapat menyerap radiasi sinar UV-Vis. Pada umumnya senyawa organik termasuk metilen biru jika dikenai cahaya (energi foton, $h\nu$) dapat terdegradasi menjadi molekul-molekul yang lebih sederhana seperti CO₂ dan H₂O, disebut fotolisis. Reaksi degradasi metilen biru dapat dituliskan sebagai berikut (Nogueira & Jardim, 1993). Degradasi metilen biru dengan menggunakan fotokatalis juga telah banyak dilakukan. Fotokatalis digunakan untuk

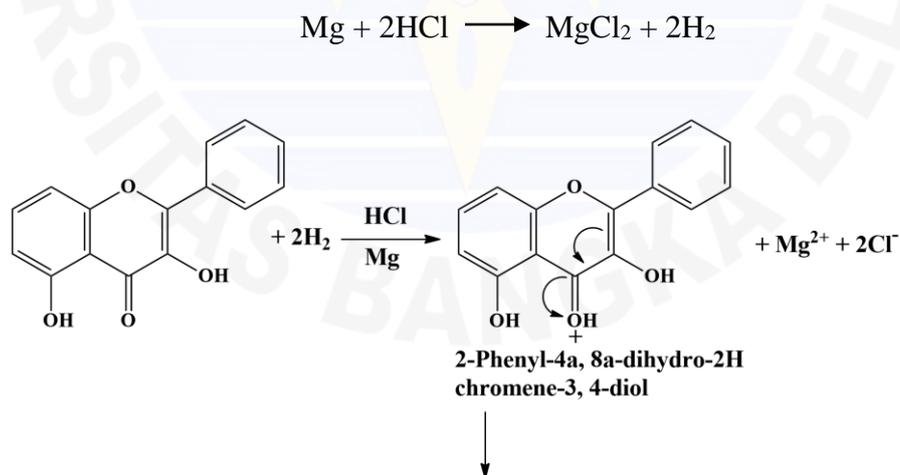
mendegradasi senyawa kompleks menjadi molekul yang lebih sederhana, seperti karbon dioksida dan air, di bawah cahaya UV dengan melepas $\cdot\text{OH}$ yang bersifat sangat reaktif (Wang, *et al.*, 2018).

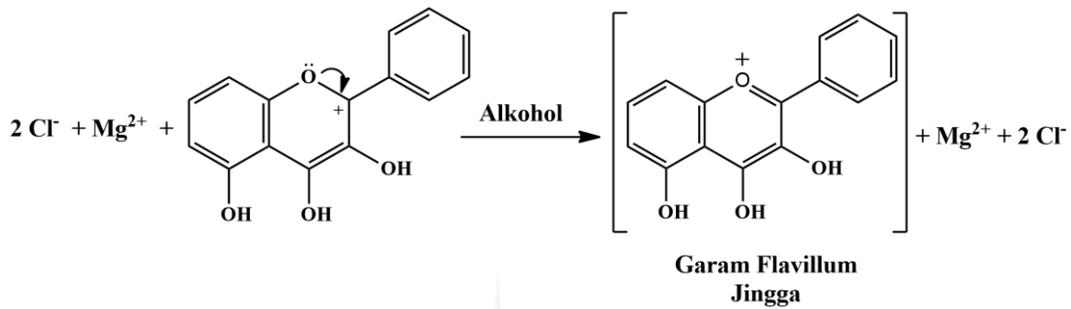
2.2.5 Uji Fitokimia

Uji kandungan kimia dilakukan melalui analisis kualitatif. uji fitokimia merupakan metode pengujian awal untuk menentukan kandungan senyawa aktif yang terkandung dalam tanaman. Uji fitokimia dilakukan dengan tujuan untuk mengetahui golongan senyawa metabolit sekunder yang terdapat pada sampel dengan melihat perubahan warna yang terjadi setelah diberikan atau ditetesi pereaksi pada ekstrak etanol sampel. Skrining fitokimia yang digunakan ini merupakan suatu cara sederhana untuk mendeteksi keberadaan golongan senyawa kimia pada sampel salah satunya mengidentifikasi senyawa flavonoid, tanin, dan fenolik.

a. Uji Flavonoid

Pengujian flavonoid dilakukan dengan mencampurkan HCl pekat dan Mg pada ekstrak daun sawo duren. Hasil yang diperoleh, terjadi perubahan warna menjadi jingga yang menunjukkan bahwa ekstrak daun sawo duren positif mengandung flavonoid. Reaksi antara flavonoid dan garam flavilium sebagai berikut :



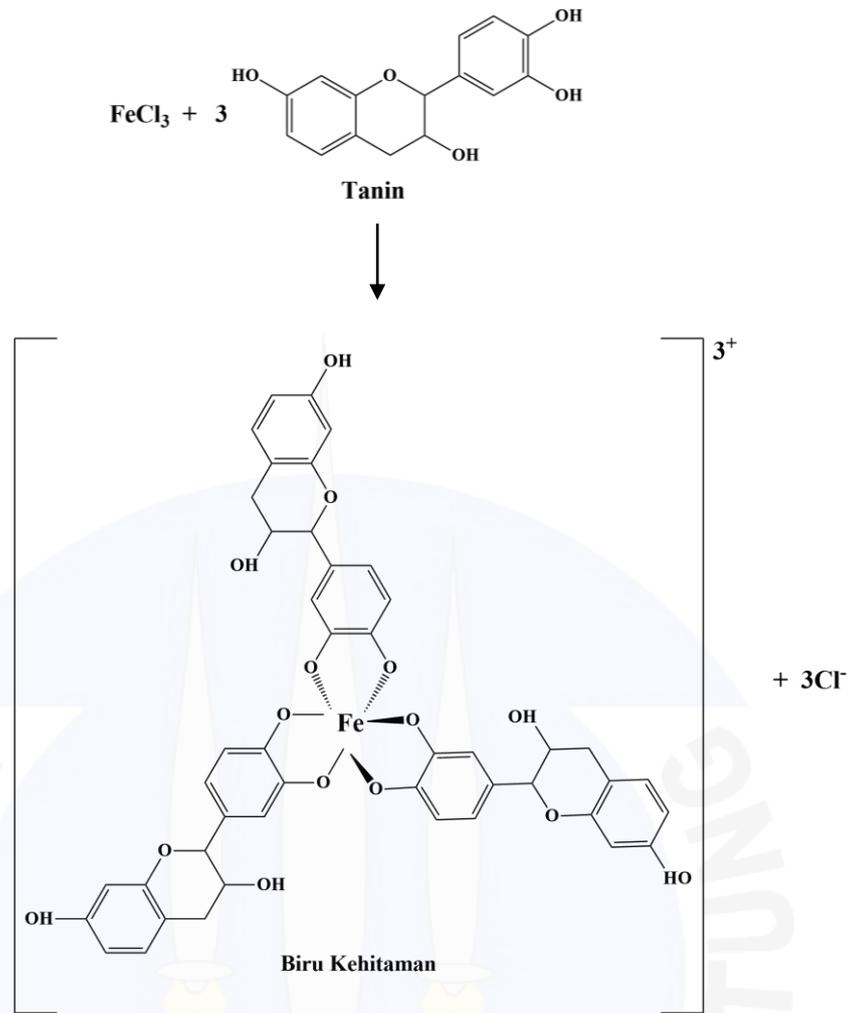


Gambar 2.4 Reaksi flavonoid dengan garam flavilium (Nurohma, 2021)

Pada Gambar 2.4 penambahan HCl pekat bertujuan untuk menghidrolisis flavonoid menjadi aglikon dapat dilakukan melalui proses hidrolisis O-glikosil. Reaksi tersebut menyebabkan penggantian gugus glikosil oleh ion H^+ dari asam karena memiliki sifat elektrofilik (Ikalinus *et al*, 2015). Logam Mg dan HCl mereduksi inti benzopiron dalam struktur flavonoid sehingga proses reduksi tersebut mengalami perubahan warna yang menunjukkan terbentuknya garam flavilium berwarna jingga (Munadi *et al*, 2022).

a. Uji Tanin

Pengujian tanin dilakukan dengan mencampurkan ekstrak daun sawo duren dengan $FeCl_3$. Hasil yang diperoleh, mengalami perubahan warna menjadi biru kehitaman yang menunjukkan positif mengandung tanin (Agustina *et al*, 2016). Penambahan $FeCl_3$ bertujuan untuk menunjukkan adanya gugus fenol dengan ditandai perubahan warna hijau kehitaman atau biru kehitaman yang bereaksi dengan ion Fe^{3+} . Terbentuknya warna biru kehitaman pada ekstrak dikarenakan tanin (senyawa polifenol) sehingga tanin akan membentuk senyawa kompleks trisianoferitrikaliumFerri (III) (Jannah, 2021).

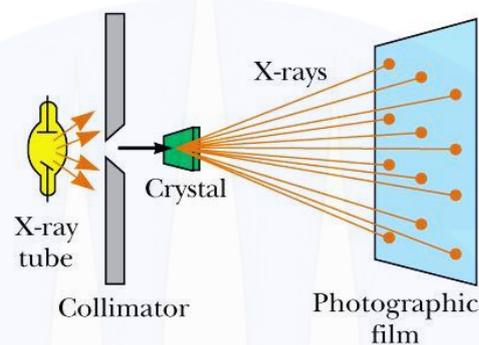


Gambar 2.5 Reaksi FeCl_3 dengan tanin (Manongko *et al*, 2020).

Pada Gambar 2.5 menunjukkan terjadi ikatan kovalen koordinasi pada senyawa kompleks antara atom Fe dengan atom O dari senyawa tanin. Ikatan kovalen koordinasi dianggap sebagai senyawa koordinasi karena melibatkan pembentukan antara atom logam (Fe) dengan atom non logam (O). Atom Fe akan menerima elektron dari atom O, sedangkan atom O akan memberikan elektron pada atom Fe. Pada senyawa tanin atom O memiliki pasangan elektron bebas (PEB) sehingga atom O bertindak sebagai basa lewis yang memberikan pasangan elektron bebasnya pada atom Fe sebagai asam lewis. Pembentukan Ion Fe^{3+} pada senyawa kompleks akan terhibridisasi membentuk hibridisasi $d^2 sp^3$ sehingga akan terisi oleh 6 pasang elektron bebas pada atom O (Firdaus, 2016).

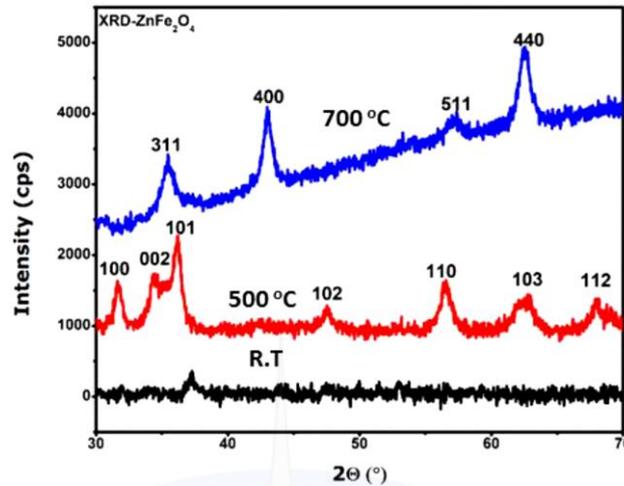
2.2.6 Analisis XRD (*X-ray Diffraction*)

Fraksi sinar-x merupakan metode analisa yang memanfaatkan interaksi antara sinar-x dengan atom yang tersusun dalam sebuah system kristal. XRD merupakan alat yang digunakan untuk mengkarakterisasi struktur kristal, ukuran kristal dari suatu bahan padat. Semua bahan yang mengandung kristal tertentu ketika dianalisa menggunakan XRD akan memunculkan puncak-puncak yang spesifik. Sehingga kelemahan alat ini tidak dapat untuk mengkarakterisasi bahan yang bersifat amorf. Berikut skema dari analisis XRD.



Gambar 2.6 Skema Analisis XRD (Jamalludin, 2010)

Komponen utama pada alat XRD yaitu sumber sinar-X, material uji (sampel) dan detektor. Sumber sinar-X yang terdapat pada tabung sinar-X akan terjadi tumbukan antara tegangan tinggi yang bertujuan untuk mempercepat elektron dengan logam target sehingga menghasilkan panjang gelombang antara 0,1 sampai 100×10^{-10} m. Pada material uji harus dalam bentuk padatan halus (bubuk). Detektor berfungsi sebagai pendeteksi sudut sinar-X yang telah direfleksikan pada material uji (Krisnawan, 2009).



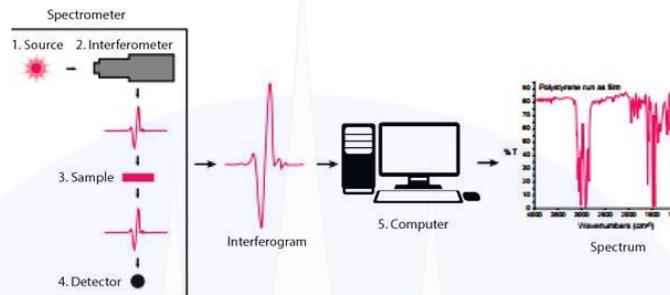
Gambar 2.7 Hasil XRD (Matinise, dkk 2018)

Berdasarkan penelitian yang dilakukan oleh Matinise (2018) yang telah berhasil mensintesis ZnFe_2O_4 menggunakan ekstrak alami *Moringa Oleifera* dengan suhu kalsinasi 500°C dan 700°C dengan hasil XRD menunjukkan pada suhu 500°C dengan nilai 2θ : $31,69^\circ$, $34,37^\circ$, $62,55^\circ$ dan $67,99^\circ$ menunjukkan fasa murni ZnO dengan kata lain tidak adanya fasa ZnFe_2O_4 yang terbentuk hal ini berdasarkan file JCPDS No : 00-036-1457. Kemudian seiring meningkatnya suhu kalsinasi 700°C dengan nilai 2θ : $31,69^\circ$, $35,40^\circ$, $43,01^\circ$, $57,14^\circ$, $67,99^\circ$ menunjukkan adanya fasa ZnFe_2O_4 yang terbentuk hal ini berdasarkan file JCPDS No : 00-022-1012. Dengan ukuran kristal rata sebesar ZnO 12,4 nm dan ZnFe_2O_4 16,1 nm

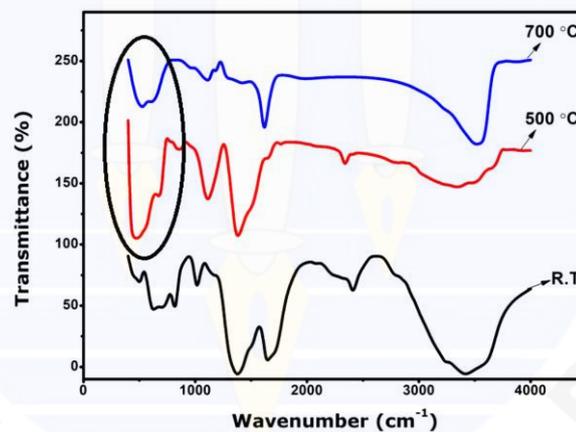
2.2.6 Analisis FTIR (*Fourier Transform-Infrared*)

Analisis *Fourier Transform-Infrared* (FTIR) adalah instrumen yang digunakan untuk mendeteksi gugus fungsi, menganalisis campuran pada suatu sampel dan untuk mengidentifikasi suatu senyawa tanpa merusak sampelnya. Spektrum inframerah memiliki panjang gelombang berkisar antara 14000 cm^{-1} hingga 10^{-1} . Berdasarkan pada panjang gelombang ini, maka dapat dibagi menjadi 3 daerah inframerah; IR dekat berkisar antara $14000\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$, dimana peka dengan vibrasi *overtone*, IR sedang berkisar antara $4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$ yaitu gugus-gugus fungsi dalam molekul, dan IR jauh berkisar antara $400\text{-}10\text{ cm}^{-1}$ yaitu untuk analisis atom-atom (Schechter, 1997 dan Griffith dkk, 1975). IR sendiri sering

digunakan untuk analisis senyawa (Tanaka dkk, 2008). Prinsip kerja FTIR interferometer dapat mengubah cahaya IR yang polikromatik menghasilkan beberapa berkas cahaya membentuk sinyal interferogram. Gelombang tersebut dilewatkan pada sampel dan ditangkap oleh detektor yang terhubung ke komputer sehingga dihasilkan gambaran spektrum sampel yang diuji. Spektrum tersebut menunjukkan hubungan antara intensitas serapan sampel dan bilangan gelombang (Sabrina, 2011 dan Suseno dkk, 2008)



Gambar 2.8 Skema Analisis FTIR (Vokalia, 2019)



Gambar 2.9 Hasil FTIR (matinise, dkk 2018)

Menurut matinise, dkk (2018) berdasarkan Gambar 2.7 hasil analisa FTIR pada ZnFe_2O_4 dengan suhu kalsinasi 500°C terletak pada bilangan gelombang $448,89\text{ cm}^{-1}$, terlihat seiring dengan meningkatnya suhu kalsinasi 700°C bilangan gelombang intensitas tinggi bergeser ke arah $533,33\text{ cm}^{-1}$ hal ini sesuai dengan mode vibrasi ikatan logam oksigen (Zn-O-Fe). Pada bilangan gelombang 2846, 2340, 1300, 1200, dan 815 cm^{-1} dialokasikan untuk gugus OH, CH, NH dan C=O untuk bilangan gelombang $2340\text{-}2400\text{ cm}^{-1}$ dapat disebabkan oleh peregangan

gelombang $O=C=O$ dimana sebagian menghilang dengan meningkatnya suhu. Sedangkan puncak tajam pada 1200-1000, 854, 624, 288 cm^{-1} sesuai dengan gugus CO , $C=C$, CH menghilang atau menurun intensitasnya dengan meningkatnya suhu kalsinasi. Gugus ini disebabkan karena ekstrak *Moringa Oleifera* yang dilengkapi dengan senyawa kimia seperti vitamin, flavonoid dan asam fenolik.

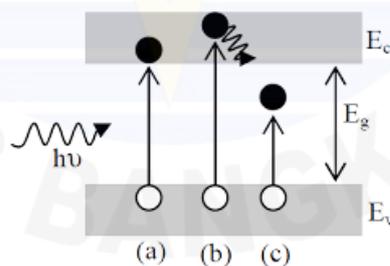
2.2.7 Spektrofotometri UV – Vis

Spektrofotometri UV-Vis adalah gabungan spektrofotometri UV dan Visible. Spektrofotometri ini menggunakan sumber yang berbeda yaitu cahaya UV dan cahaya visible, dengan panjang gelombang berkisar antara 200-800 nm. Panjang gelombang pada ultraviolet jauh berkisar $\pm 10-200$ nm, sedangkan panjang gelombang ultraviolet dekat berkisar $\pm 200-400$ nm. Interaksi senyawa anorganik pada struktur molekul, dapat ditentukan dengan adanya sinar tampak dan sinar ultraviolet, sehingga bagian dari molekul yaitu elektron non ikatan maupun elektron ikatan bereaksi sangat cepat. Sinar ultra lembayung dan sinar tampak yaitu energi, dimana jika mengenai elektron, maka elektron tersebut akan berpindah (terekstisasi) dari tingkat rendah ke tingkat energi yang lebih tinggi. Semakin banyak elektron yang berpindah, maka semakin tinggi absorbannya, dan semakin mudah elektron berpindah, maka panjang gelombang yang diabsorpsi juga semakin besar. Spektrofotometri UV-Vis mempunyai beberapa istilah yang memiliki kaitannya dengan molekul, yaitu hipokromik, auksokrom, efek hipokromik, kromofor, hipsokromik dan efek batokromik (Tati, 2017).

Menurut (Neldawati, 2013) prinsip kerja spektrofotometer UV-Vis yaitu ketika cahaya putih atau radiasi dilewatkan melalui larutan, maka radiasi yang memiliki panjang gelombang tertentu akan diabsorpsi dan juga di transmisikan. Adapun perbandingan antara intensitas sinar yang diserap dengan intensitas sinar yang akan datang menghasilkan absorbansi. Semakin tinggi kadar suatu zat pada suatu sampel, maka akan semakin banyak molekul yang menyerap cahaya pada panjang gelombang tertentu sehingga nilai absorbansi nya semakin besar.

2.2.8 UV-Vis Diffuse Reflectance Spectroscopy (UV-Vis DRS)

Pada umumnya perangkat atau alat yang digunakan untuk mengukur energi celah pita adalah UV-Vis Diffuse Reflectance Spectroscopy atau UV-Vis DRS. Diffuse Reflectance-UV (DR-UV) dilakukan untuk menentukan besarnya celah energi yang dihasilkan oleh semikonduktor yang disintesis. Energi gap adalah celah energi antara pita valensi yang terisi elektron dan pita konduksi kosong dari elektron. Kesenjangan harga energi dalam semikonduktor sangat penting karena mempengaruhi kinerja semikonduktor dalam aliran elektron dan hole. Kesenjangan energi yang terlalu kecil akan menyebabkan elektron melompat dari pita valensi ke pita konduksi sehingga elektron kurang bebas, sedangkan celah energi yang terlalu besar akan menghambat loncatan elektron sehingga aliran elektron akan terhambat. Alat yang digunakan adalah spektrofotometer UV-Vis. Analisis menggunakan Spektrofotometer UV-Vis dilakukan dengan rentang panjang gelombang 200 nm hingga 800 nm, pembacaan dari analisis ini adalah absorbansi dan panjang gelombang. Metode DRS didasarkan pada pengukuran intensitas UV-Vis yang dipantulkan oleh sampel. Alasan untuk metode ini cukup sederhana adalah jika bahan disinari dengan gelombang elektromagnetik, foton akan diserap oleh elektron dalam suatu material (Abdullah, 2009). Ketika cahaya mengenai material kemudian sebagian akan diserap, dipantulkan dan ditransmisikan. Pada dasarnya ada tiga proses interaksi antara foton dan elektron dalam bahan, yaitu penyerapan, emisi spontan dan emisi yang terimbas.



Gambar 2.10 Transisi dasar dari semikonduktor

Ketika semikonduktor disinari, foton diserap dan kemudian terbentuk pasangan elektron-hole (a), jika keadaan yang terjadi adalah $h\nu = E_g$. Ketika $h\nu > E_g$ maka terbentuk pasangan elektron-hole dan kelebihan energi yang tidak

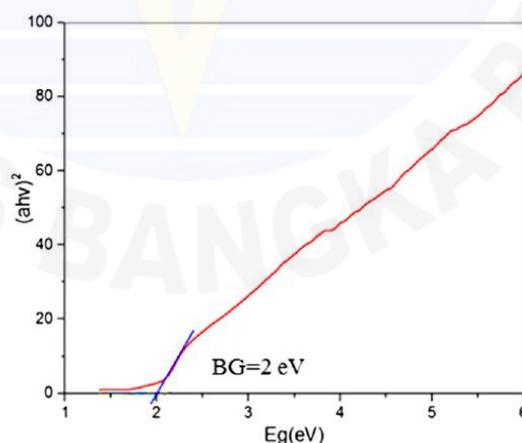
terpakai ($h\nu = E_g$) diubah menjadi bentuk panas (b). Proses (a) dan (b) adalah transisi intrinsik (band to band transition). Ketika $h\nu < E_g$ maka foton akan diserap, jika ada keadaan energi di celah terlarang karena adanya cacat, transisi ekstrinsik terjadi (c). Proses adsorpsi foton menyebabkan elektron berpindah dari pita valensi ke pita konduksi di mana energi foton harus sama dengan atau lebih besar dari celah energi, dengan frekuensi ν sesuai dengan tepi serapan (Putri, 2018). Untuk mengetahui energi band gap diperoleh dengan mengubah besaran %R dalam(faktor Kubelka Munk ($F(R)$)).

$$FR = \frac{k(1-R)^2}{s - 2R}$$

Metode Kubelka Munk dapat digunakan untuk mengetahui band gap (E_g) dimana:

$$E_g = h\nu \frac{hc}{\lambda}$$

Kemudian energi band gap didapatkan melalui grafik hubungan antara $h\nu$ (eV) vs $(F(R')h\nu)^{1/2}$ E_g merupakan energi band gap (eV), h adalah konstanta planck ($6,626 \times 10^{-34}$ Js), c adalah kecepatan cahaya ($1,872452 \times 10^{10}$ m/s) dan λ adalah panjang gelombang (nm). Energi band gap didapatkan dari persamaan regresi linier kurva (Sanjaya, 2018).



Gambar 2.11 Hasil Uji UV-DRS (Golsefidi, dkk 2016)

Berdasarkan penelitian Golsefidi, dkk (2016) yang melakukan sintesis $ZnFe_2O_4$ menggunakan metode hidrotermal untuk degradasi Rhodamine B dengan hasil analisa UV- DRS energi celah pita yang didapatkan menggunakan persamaan Tauc yaitu sebesar 2 eV dengan serapan tepi pita yang kuat dalam wilayah panjang gelombang <700 nm energi celah pita yang didapatkan menunjukkan bawa struktur seng ferit memiliki potensi untuk bertindak sebagai fotokatalis

