TUGAS AKHIR – TL184834

REVIEW PENGARUH PENAMBAHAN *GRAPHENE* TERHADAP SIFAT FOTOKATALITIK SEMIKONDUKTOR UNTUK DEGRADASI *METHYLENE BLUE*

MUHAMMAD ALIF DHARMAWAN
NRP. 02511640000036

Dosen Pembimbing
Haniffudin Nurdiansah, S.T., M.T.
Diah Susanti, S.T., M.T., Ph. D.

DEPARTEMEN TEKNIK MATERIAL DAN METALURGI
Fakultas Teknologi Industri dan Rekayasa Sistem
Institut Teknologi Sepuluh Nopember
Surabaya 2020

TUGAS AKHIR − TL 184834

REVIEW PENGARUH PENAMBAHAN *GRAPHENE* TERHADAP SIFAT FOTOKATALITIK SEMIKONDUKTOR UNTUK DEGRADASI *METHYLENE BLUE*

MUHAMMAD ALIF DHARMAWAN
NRP. 02511640000036

Dosen Pembimbing
Haniffudin Nurdiansah, S.T., M.T.
Diah Susanti, S.T., M.T., Ph. D.

DEPARTEMEN TEKNIK MATERIAL DAN METALURGI
Fakultas Teknologi Industri dan Rekayasa Sistem
Institut Teknologi Sepuluh Nopember
Surabaya 2020

(*Halaman ini sengaja dikosongkan*)

FINAL PROJECT − TL 184834

REVIEW THE EFFECT OF *GRAPHENE* ADDITION TO PHOTOCATALITIC PROPERTIES OF *SEMICONDUCTORS* FOR *METHYLENE BLUE DEGRADATION*

MUHAMMAD ALIF DHARMAWAN
NRP. 02511640000036

Supervisor
Haniffudin Nurdiansah, S.T., M.T.
Diah Susanti, S.T., M.T., Ph. D.

MATERIALS AND METALLURGICAL ENGINEERING DEPARTMENT
Faculty of Industrial Technology and System Engineering
Institut Teknologi Sepuluh Nopember
Surabaya 2020

(*This page is intentionally left blank*)

REVIEW PENGARUH PENAMBAHAN *GRAPHENE* TERHADAP SIFAT FOTOKATALITIK SEMIKONDUKTOR UNTUK DEGRADASI *METHYLENE BLUE*

TUGAS AKHIR

Diajukan untuk Memenuhi Salah Satu
Syarat Memperoleh Gelar Sarjana
Teknik
pada
Program Studi S-1 Departemen Teknik Material dan Metalurgi Fakultas Teknologi Industri dan Rekaya Sistem
Institut Teknologi Sepuluh Nopember

Oleh:
MUHAMMAD ALIF DHARMAWAN

NRP 02511640000036

Disetujui Oleh Tim Penguji Tugas Akhir:

1. Haniffudin Nurdiansah, S.T., M.T ..... (Pembimbing I)
2. Diah Susanti, S.T., M.T., Ph. D ..... (Pembimbing II)

SURABAYA

2020

(*Halaman ini sengaja dikosongkan*)

REVIEW PENGARUH PENAMBAHAN *GRAPHENE* TERHADAP SIFAT FOTOKATALITIK SEMIKONDUKTOR UNTUK DEGRADASI *METHYLENE BLUE*

Nama : Muhammad Alif Dharmawan
NRP : 02511640000036
Departemen : Teknik Material dan Metalurgi
Pembimbing I : Haniffudin Nurdiansah, S.T., M.T.
Pembimbing II : Diah Susanti, S.T., M.T., Ph. D.

Abstrak

Methylene Blue adalah pewarna dasar sintetis yang berwarna biru gelap yang jika terpapar akan berbahaya bagi tubuh. Sehingga untuk mengatasi hal tersebut maka dilakukan upaya pendegradasian Methylene Blue dan salah satu metode yang paling mudah dilakukan yaitu dengan metode fotokatalisis. Dalam fotokatalisis sendiri diperlukan semikonduktor dengan sifat seperti light harvesting yang bagus; band gap yang sempit; recombination rate yang rendah; serta kemampuan degradasi limbah warna dengan cepat, untuk menjawab sifat sifat fotokatlitik tersebut semikonduktor dikompositkan dengan Graphene dengan harapan mampu membantu meningkatkan sifat fotokatalitik tersebut pada semikonduktor. Review ini membahas pengaruh penambahan Graphene terhadap komposit TiO/Graphene, ZnO/Graphene, WO_3/Graphene, CuO/Graphene, SnO_2/Graphene, CeO_2/Graphene, RuO_2/ZnO-Graphene, Co_3O_4/TiO_2-Graphene dan memiliki hasil Graphene mampu meningkatkan kemampuan light harvesting, menurunkan band gap, menurunkan recombination rate, meningkatkan persentase degradasi dan degradation rate. Dan didapatkan hasil semikonduktor RuO_2/ZnO-Graphene yang paling cocok dengan 100% degradasi Methylene Blue pada 60 menit penyinaran.

Kata Kunci: *Methylene Blue, Fotokatalitik, Semikonduktor, Graphene*

(*Halaman ini sengaja dikosongkan*)

REVIEW THE EFFECT OF *IRRADIATION* DURATION ON THE STRUCTURE OF *GRAPHENE SYNTHESIZED* BY THE MICROWAVE-ASSISTED *SOLVOTHERMAL* METHOD FOR THE SUPERCAPACITOR APPLICATION

Student Name : Muhammad Alif Dharmawan
NRP : 02511640000036
Department : Material and Metallurgical Engineering
Supervisor : Haniffudin Nurdiansah, S.T., M.T.
Co-Supervisor : Diah Susanti, S.T., M.T., Ph. D.

Abstract

Methylene Blue is a synthetic base dye that is dark blue which if exposed will be harmful to the body. So to overcome this, an attempt to degrade Methylene Blue and one of the easiest methods to do is the photocatalyst method. In photocatalysts, it is needed a semiconductor with properties such as good light harvesting; narrow bandgap energy; low recombination rate; as well as being able to degrade color waste quickly, to answer the nature of the photocatalytic properties of the semiconductor composite with Graphene in the hope of being able to help improve the photocatalytic properties of the semiconductor. This review discusses the effect of adding Graphene to TiO / Graphene2, ZnO / Graphene composites, WO3 / Graphene, CuO / Graphene, SnO2 / Graphene, CeO2 / Graphene, RuO2 / ZnO-Graphene, Co3O4 / TiO2-Graphene and having Graphene results can improve the ability light harvesting, decrease band gap, decrease recombination rate, increase the percentage of degradation and degradation rate. And get the results that RuO2 / ZnO-Graphene are the most suitable semiconductor for 100% degradation of Methylene Blue in 60 minutes of exposure.

Keywords: *Methylene Blue, Photocatalytic, Semiconduktor, Graphene*

(*This page is intentionally left blank*)

KATA PENGANTAR

Puji dan syukur penulis sampaikan kepada Allah SWT atas rahmat dan Hidayah-Nya sehingga penulis dapat menyelesaikan laporan tugas akhir yang berjudul "Review Pengaruh Penambahan *Graphene* Terhadap Sifat Fotokatalitik Semikonduktor Untuk Degradasi *Methylene Blue*".

Laporan ini disusun dan diajukan untuk memenuhi sebagian persyaratan studi di Departemen Teknik Material dan Metalurgi, Fakultas Teknologi Industri dan Rekayasa Sistem, Institut Teknologi Sepuluh Nopember, Surabaya.

Penulis juga menyampaikan terima kasih kepada seluruh pihak yang telah membantu penulis dari awal pelaksanaan tugas akhir, penentuan topik laporan hingga selesainya penyusunan laporan tugas akhir ini, diantaranya :

1. Allah SWT yang telah memberi kelancaran dalam proses mengerjakan Tugas Akhir hingga penyusunan laporan.
2. Rasulullah SAW yang selalu memberikan kasih sayang dan tuntunannya untuk senantiasa beribadah kepada Allah SWT.
3. Kedua Orang Tua, dan saudara kembar saya yang selalu memberikan dukungan serta doa yang tidak henti untuk penulis.
4. Bapak Sigit Tri Wicaksono, S.Si., M.Si., Ph.D selaku Ketua Departemen Teknik Material dan Metalurgi.
5. Bapak Haniffudin Nurdiansyah, S.T., M.T., selaku dosen wali serta sebagai pembimbing I tugas akhir yang telah membimbing, memberi saran dan arahan serta nasihat dalam pelaksanaan tugas akhir dan penyusunan laporan tugas akhir ini.
6. Ibu Diah Susanti, S.T., M.T., Ph.D. selaku pembimbing II tugas akhir yang telah membimbing, memberi banyak dukungan, saran dan arahan serta nasihat dalam pelaksanaan tugas akhir dan penyusunan laporan tugas akhir ini.

7. Semua pihak yang secara langsung maupun tidak langsung memberikan dukungan dan membantu kelancaran proses tugas akhir ini.

Dalam penyusunan laporan tugas akhir ini, penulis menyadari masih banyak kekurangan dan jauh dari sempurna. Dengan kerendahan hati, semua saran dan kritik yang dapat membangun sangat penulis harapkan. Demikian semoga laporan ini dapat memberikan informasi dan bermanfaat bagi pembaca

Surabaya, 21 April 2020
Penulis

Muhammad Alif Dharmawan

DAFTAR ISI

HALAMAN JUDUL ..... **i**
TUGAS AKHIR ..... **v**
MUHAMMAD ALIF DHARMAWAN ..... **v**
SURABAYA ..... **v**
2020 ..... **v**
Abstrak ..... **vii**
Abstract ..... **ix**
KATA PENGANTAR ..... **xi**
DAFTAR ISI ..... **xiii**
DAFTAR GAMBAR ..... **xv**
DAFTAR TABEL ..... **xxi**
BAB I PENDAHULUAN **1**
I.1 Latar Belakang 1
I.2 Perumusan Masalah 3
I.3 Batasan Masalah 3
I.4 Tujuan *Review* 3
I.5 Manfaat *Review* 3
BAB II TINJAUAN PUSTAKA **5**
II.1 Zat Warna *Methylene Blue* 5
II.2 *Graphene* 6
II.2.1 Sintesis *Graphene* 9
II.3 Semikonduktor 13
II.4 Komposit 15
II.5 Fotokatalisis 16
BAB III Metodologi **21**
BAB IV Hasil DAN PEMBAHASAN **27**
IV.1 Hasil 27
IV.1.1 TiO_2/*Graphene* 27
IV.1.2 ZnO/*Graphene* 30
IV.1.3 WO_3/*Graphene* 34
IV.1.4 V_2O_5/*Graphene* 38
IV.1.5 CuO/*Graphene* 44
IV.1.6 SnO_2/*Graphene* 48

IV.1.7 CeO_2/*Graphene* 51
IV.1.8 RuO_2/ZnO - *Graphene* 56
IV.1.9 TiO_2 /*Graphene*/Co_3O_4 61
IV.2 Pembahasan 65
IV.2.1 *Light Harvesting* 65
IV.2.2 *Band Gap* 69
IV.2.3 Recombination Rate 73
IV.2.4 Degradasi *Methylene Blue* 76
IV.3 Kritik Jurnal 87
BAB V KESIMPULAN DAN SARAN 89
V.1 Kesimpulan 89
V.2 Saran 89
Daftar pustakA xci
LAMPIRAN 96
BIODATA PENULIS 115

DAFTAR GAMBAR

Gambar 2. 1 Struktur *Methylene Blue*. (Pubchem, 2019).....5
Gambar 2. 2 Metode sintesis *Graphene* dengan pendekatan *bottom-up* (Marya, 2019).....10
Gambar 2. 3 Metode sintesis *Graphene* dengan pendekatan *Top-down* (Raji, 2019).....12
Gambar 2. 4 Mekanisme Fotokatalisis (Cheera, 2019).....17

Gambar 4. 1 (A) XRD dari TiO_2/*Graphene nanocomposites*. (B) SEM dari *Graphene*. (C) TiO_2. (D) TiO2/rGO *nanocomposites*. (Nejma, dkk. 2019).....27
Gambar 4. 2 *UV–vis diffuse reflectance spectra* (DRS) TiO_2/*Graphene* (Nejma, dkk. 2019).....28
Gambar 4. 3 Efisiensi *Photocatalytic degradation* dari larutan MB (Nejma, dkk. 2019).....29
Gambar 4.4 (a) XRD, (b) SEM ZG-4, (c) FTIR *Spectra* ZG-4 (Ahmad, dkk. 2013).....31
Gambar 4.5 *Band gap* ZnO, ZG-1, ZG-3,ZG-5 (Ahmad, dkk. 2013).....32
Gambar 4.6 PL *spectra* dari ZnO, ZG-1, ZG-2, ZG-3, ZG-4 dan ZG-5. (Ahmad, dkk. 2013).....32
Gambar 4.7 *Photocatalytic degradation* pada MB dengan bantuan ZnO dan ZnO/*Graphene composites* dibawah *visible light irradiation.* (Ahmad, dkk. 2013).....33
Gambar 4.8 *Degradation rate constant* dibawah *visible light irradiation.* (Ahmad, dkk. 2013).....34
Gambar 4.9 SEM *images* WO_3*/G-1, (b)* WO_3*/G-4, (c)* WO_3*/G-7* dan *(d)* WO_3*/G-10* (Gan, dkk. 2016) 35

Gambar 4.10 (a) Absorbansi dan (b) PL *spectra* dari WO_3 dan WO_3/G *nanocomposites* (Gan, dkk. 2016)..... 36
Gambar 4.11 *Photocatalytic degradation* pada MB dengan bantuan WO_3 dan WO_3/G *nanocomposites* (Gan, dkk. 2016). 37
Gambar 4.12 (a) XRD *Graphene oxide prepared by Hummer's method* (HGO), *reduced Graphene oxide* (rGO), V_2O_5, V_2O_5/*Graphene nanocomposites*. (b) FESEM V_2O_5/*Graphene nanocomposites* (Aawani, dkk. 2018)..... 38
Gambar 4.13 *(a) Diffuse reflectance spectra* V_2O_5 *nanorod powders thermally treated* pada *400 °C*, dan *(b) band gap* V_2O_5 *nanorods* dan V_2O_5/*Graphene*. (Aawani, dkk. 2018)..... 39
Gambar 4.14 *Photoluminescence spectra* V_2O_5 *nanorods* dan V_2O_5/*Graphene nanocomposites*. (Aawani, dkk. 2018)..... 40
Gambar 4.15 *UV–Visible spectra Methylene Blue* untuk (a) V_2O_5 *nanorods* dan (b–d) V_2O_5/*Graphene nanocomposites* sebagai katalis. (Aawani, dkk. 2018)..... 41
Gambar 4.16 persentase degradasi menggunakan V_2O_5/*Graphene* dibawah sinar *mercury-lamp*, *visible-light*, dan *UV-light*. (Aawani, dkk. 2018)..... 42
Gambar 4.17 Pseudo-first order kinetics plots degradasi *Methylene Blue* melalui *reduced Graphene oxide*– V_2O_5 nano*photocatalyst* dibawah sinar *mercury-lamp, visible-light, dan UV-light*. (Aawani, dkk. 2018) 43
Gambar 4.18 (a) XRD GO, CuO, RGO. (b) SEM CuO/G. (c) FTIR *spectra* CuO, CuO/G, GO, rGO (Darvishi, dkk. 2017)..... 45

Gambar 4.19 *UV–vis diffuse reflectance spectra* (DRS) CuO dan CuO/G *hybrids* (a), *Tauc plot* of *band gap energy* CuO dan CuO/G *hybrids* (b). (Darvishi, dkk. 2017).....46
Gambar 4.20 Perubahan UV *spectra* MB dalam waktu 60min penyinaran dengan bantuan CuO dan CuO/G *hybrids*. (Darvishi, dkk. 2017) 47
Gambar 4.21 *Photodegradation* MB dengan *CuO* dan *CuO/G hybrids catalysis.* (Darvishi, dkk. 2017).....48
Gambar 4.22 (A) XRD dari GO, RGO, SnO_2, dan GTC. (B) FESEM dari GTC. (C) FTIR *spectra* dari (a) GO, (b) GTC, dan (c) SnO_2. (Tang, dkk 2015) 49
Gambar 4.23 *UV–vis absorption spectra* dari larutan *MB* setelah 120 menit *UV irradiation* dengan bantuan (a) SnO_2 and (b) GTC. (Tang, dkk 2015).....50
Gambar 4.24 Efisiensi *Photocatalytic degradation* dari larutan MB melalui SnO_2, GTC1, GTC2 dan GTC3. (Tang, dkk 2015).....51
Gambar 4.25 *(a) XRD dari CeO_2/Graphene* nanocomposites. *(b) FTIR* spectra *dari GO, rGO, CeO_2 dan rGO-CeO_2* nanocomposites. (Kumar, dkk. 2017) 52
Gambar 4.26 (a) *UV–vis spectra* dari *CeO_2* dan *CeO_2/Graphene nanocomposites* (b) dan *direct band gap measurement* dari *CeO_2* dan *CeO_2/Graphene nanocomposites*. (Kumar, dkk. 2017).....53
Gambar 4.27 PL *spectra* dari *CeO_2* dan *CeO_2/Graphene nanocomposites*. (Kumar, dkk. 2017).....54
Gambar 4.28 (a) *Absorption spectra* dari larutan MB dengan CeO_2 . (b) dan *CeO_2/Graphene nanocomposites* (Kumar, dkk. 2017 54

Gambar 4.29 Efisiensi *Photocatalytic degradation* larutan MB melalui rGO, CeO_2, *CeO_2/Graphene nanocomposites*. (Kumar, dkk. 2017) 55
Gambar 4.30 (a) XRD ZnO, ZnO-RuO2, ZnO-RGO dan RuO_2/ZnO-*Graphene nanocomposites*.. (b) FESEM dari RuO_2/ZnO-*Graphene*. (c) FT-IR *spectra* dari GO, ZnO-RGO dan RuO_2/ZnO-*Graphene nanocomposites*. (Reddy, dkk. 2015). 57
Gambar 4.31 *Optical absorption spectra* dari ZnO, ZnO-RuO_2, ZnO-RGO dan RuO_2/ZnO-*Graphene nanocomposites*. (Reddy, dkk. 2015) 58
Gambar 4.32 *Emission spectra* dari ZnO, ZnO-RuO2, ZnO-RGO dan RuO_2/ZnO-*Graphene nanocomposites*. (Reddy, dkk. 2015)..... 59
Gambar 4.33 Perubahan UV-VIS *absorption spectra* dari larutan MB dengan bantuan ZnO, ZnO-RuO_2, ZnO-RGO dan RuO_2/ZnO-*Graphene nanocomposites*. (Reddy, dkk. 2015)..... 60
Gambar 4.34 Efisiensi waktu *photocatalytic* (C/C_0) dari ZnO, ZnO-RuO_2, ZnO-RGO dan RuO_2/ZnO-*Graphene nanocomposites*. (Reddy, dkk. 2015) 61
Gambar 4.35 (a) XRD dari rGO, TiO_2/Co_3O_4 dan Co_3O_4/TiO_2-*Graphene nanocomposites*. (b) SEM Co_3O_4/TiO_2-*Graphene nanocomposites.* (c) FTIR *spectra* dari rGO, TiO2/Co3O4 dan Co_3O_4/TiO_2-*Graphene nanocomposites.* (Ranjith, dkk. 2019) 62
Gambar 4.36 (a) *UV–Vis diffuse reflectance* spectra dari TiO_2/Co_3O_4 dan Co_3O_4/TiO_2-*Graphene nanocomposit.* (b) *Band gap* TiO_2/Co_3O_4 dan

Co_3O_4/TiO_2-*Graphene nanocomposite*. (Ranjith, dkk. 2019).....63
Gambar 4.37 *Photoluminescence* dari TiO_2/Co_3O_4 Co_3O_4/TiO_2-*Graphene nanocomposite*. (Ranjith, dkk. 2019).....64
Gambar 4.38 Degradasi MB dengan bantuan Co_3O_4/TiO_2-*Graphene nanocomposite* dibawah *visible light irradiation.* (Ranjith, dkk. 2019).....64
Gambar 4. 39 Grafik persentase degradasi *Methylene Blue* oleh semikonduktor dengan atau tanpa adanya penambahan *Graphene* pada menit ke 60 penyinaran. 83

(*Halaman ini sengaja dikosongkan*)

DAFTAR TABEL

Tabel 2. 1 Karakteristik dari material *Graphene* dan karbon alotrofi (Cheera, 2019) 8

Tabel 4. 1 K_{app} TiO_2/*Graphene*.....30

Tabel 4. 2 Perbandingan *band gap* semikonduktor tanpa *Graphene* dan dengan penambahan *Graphene* 72

Tabel 4. 3 persentase degradasi *Methylene Blue* oleh semikonduktor dengan atau tanpa adanya penambahan *Graphene* pada waktu 60 menit penyinaran 84

Tabel 4. 4 Nilai K_{app} semikonduktor dengan atau tanpa adanya penambahan *Graphene*.....85

Tabel 4. 5 pengaruh penambahan *Graphene* terhadap sifat fotokatalitik semikonduktor komposit untuk degradasi *Methylene Blue*.....86

(*Halaman ini sengaja dikosongkan*)

BAB I
PENDAHULUAN

I.1 Latar Belakang

Industri tekstil merupakan kegiatan ekonomi yang tujuannya adalah produksi serat, benang, kain, pakaian dan barang tekstil untuk rumah dan dekorasi, serta tujuan teknis dan industri. (Péreza, 2017). Menurut Kemenperin (2019) industri tekstil dan produk tekstil merupakan salah satu industri yang di prioritaskan untuk dikembangkan karena memiliki peran yang st*rate*gis dalam perekonomian nasional yaitu sebagai penyumbang devisa negara, menyerap tenaga kerja dalam jumlah cukup besar, dan sebagai industri yang diandalkan untuk memenuhi kebutuhan sandang nasional. Sepanjang tiga bulan pertama pada tahun 2019, pertumbuhan industri tekstil dan pakaian jadi tercatat paling tinggi dengan mencapai 18,98%. Dengan semakin berkembangnya industri tekstil, secara tidak lansung mengakibatkan meningkatnya produksi limbah zat warna tekstil. Salah satu masalah yang paling mengganggu dari limbah industri tekstil adalah kandungan zat warna. Zat warna merupakan salah satu bahan baku utama, Sekitar 10-15% dari zat warna yang sudah digunakan tidak dapat dipakai ulang dan harus dibuang. Zat warna yang dikandung limbah industri tekstil dapat mengganggu kesehatan, misalnya iritasi kulit, iritasi mata dan menyebabkan kanker. (Setiyanto, dkk. 2015).

Salah satu zat warna yang sering digunakan pada industri tekstil adalah *Methylene Blue* yang merupakan senyawa aromatik heterosiklik kationik. Konsentrasi *Methylene Blue* yang diperbolehkan dalam perairan sekitar (5-10) mg/L . Oleh karena itu, diperlukan suatu teknologi pengolahan limbah yang mampu mempercepat penguraian limbah zat warna. *Methylene Blue* sendiri termasuk karsinogenik yang kuat sehingga apabila terakumulasi di perairan maka bersifat toksik dan membahayakan lingkungan. Pemerintah Indonesia melalui peraturan Menteri Lingkungan Hidup dan Kehutanan Republik Indonesia Nomor P.16/Menlhk/Setjen/Kum.1/4/2019 telah menetapkan aturan-

aturan dan parameter-parameter cemaran air limbah industri yang berbahaya bagi kehidupan sekitarnya. Beberapa usaha telah dilakukan untuk menanggulangi masalah pencemaran dan salah satu alternatif penanganan pencemaran yang sedang dikembangkan untuk mendegradasi berbagai limbah industri khususnya limbah organik adalah proses fotokatalitik. Beberapa keunggulan dari proses ini yaitu polutan organik dapat didegradasi menjadi senyawa yang tidak berbahaya seperti air dan CO_2, serta pemakaian bahan kimia dan energi yang lebih hemat. (Dwiprayogo, 2013).

Proses katalisis memiliki beberapa keuntungan dibandingkan dengan proses oksidasi atau proses biologi, fotokatalisis yang digunakan dalam metode fotodegradasi merupakan semikonduktor seperti TiO_2, ZnO, CuO, dan lain lain yang mana untuk katalis sendiri memiliki kriteria yang mana haruslah semikonduktor, yaitu bahan yang memiliki daerah energi kosong yang berada diantara konduktor dan isolator, semakin sempit *band gap* tersebut akan semakin bagus untuk sifat fotokatalitiknya karena ketika fotokatalis disinari sinar dengan energi yang lebih besar dari *band gap energi* maka akan dihasilkan *hole* yang bersifat oksidator kuat untuk membentuk radikal •OH dan radikal tersebut mendegradasi *Methylene Blue* menjadi senyawa yang lebih sederhana (Yeni, 2015).

Dalam *review* ini dan pengaplikasian proses Fotokatalisis dalam pendegradasian limbah tekstil, banyak penelitan yang mengkompositkan semikonduktor dengan *Graphene* agar menambah efektifitas pendegradasian limbah warna. Dengan sifat sifat *Graphene* seperti memiliki mobilitas elektron yang cepat, konduktivitas elektrik tinggi, dan luas permukaan yang besar dibandingkan dengan alternatif lain seperti CNT, *Graphite* dan logam konvensional lainnya *Graphene* juga menjadi pilihan yang baik untuk membantu heterokomposit dalam Fotokatalisis, karena dapat membantu mempercepat mobilitas elektron, membagi *charge carrier* dengan lebih efisien, meningkatkan luas permukaan dan juga interface antara *Graphene* dan semikonduktor dapat

membantu pasangan elektron / lubang untuk mentransfer elektron ke *Graphene* sehingga tidak terjadi rekombinasi (Cheera, 2019).

I.2 Perumusan Masalah

Berdasarkan penjelasan latar belakang diatas, dapat diambil rumusan masalah seperti berikut :

1. Bagaimana pengaruh penambahan *Graphene* terhadap sifat fotokatalitik semikonduktor untuk degradasi *Methylene Blue*?
2. Semikonduktor apakah yang paling bagus dalam proses fotokatalisis untuk degradasi *Methylene Blue*?

I.3 Batasan Masalah

Batasan masalah pada *paper review* ini adalah:

1. Review ini tidak membahas mengenai pengaruh perbedaan metode sintesis terhadap sifat fotokatalitik semikonduktor.
2. Review ini tidak membahas mengenai pengaruh perbedaan komposit *binary* dan komposit *ternary* terhadap sifat fotokatalitik semikonduktor.
3. Review ini tidak membahas mengenai pengaruh perbedaan jenis dan daya penyinaran terhadap hasil fotodegradasi.
4. Review ini tidak membahas mengenai pengaruh perbedaan luas permukaan aktif terhadap hasil fotodegradasi.

I.4 Tujuan *Review*

Adapun tujuan dilakukan *paper review* ini adalah :

1. Untuk menganalisis pengaruh penambahan *Graphene* terhadap sifat fotokatalitik semikonduktor untuk degradasi *Methylene Blue.*
2. Untuk menganalisis semikonduktor yang paling bagus dalam proses fotokatalisis untuk degradasi *Methylene Blue.*

I.5 Manfaat *Review*

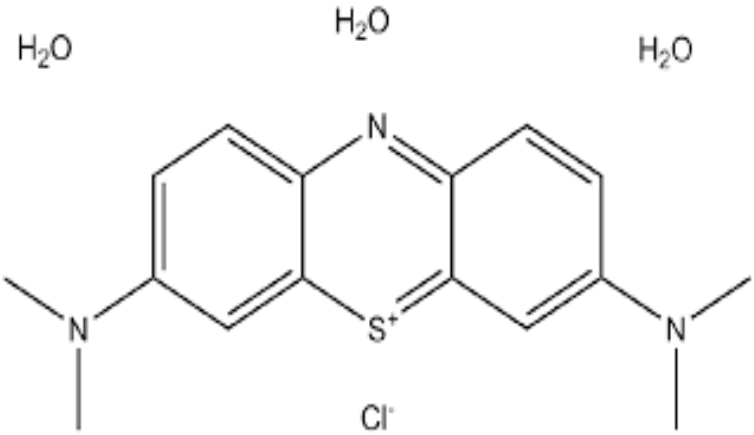
Review ini diharapkan menjadi acuan sebagai referensi pada penelitian lebih lanjut terkait aplikasi pengolahan limbah zat warna

pada pabrik tekstil dengan menggunakan *nanomaterial Graphene* dan *nanomaterial* semikonduktor.

BAB II
TINJAUAN PUSTAKA

II.1 Zat Warna *Methylene Blue*

Methylene Blue adalah pewarna dasar sintetis berwarna biru gelap. Senyawa *Methylene Blue* mampu menyebabkan iritasi mata, kerusakan pada sel darah merah dan penurunan kemampuan darah untuk membawa oksigen (methemoglobinemia). Masalah kesehatan lain yang terjadi pada manusia setelah terpapar *Methylene Blue* yaitu obstruksi usus, gangguan pernapasan, penurunan detak jantung, kulit yang mengelupas, sakit kepala, pusing, berkeringat, kelelahan, sulit bernapas, detak jantung tidak normal, kejang, dan kerusakan sistem saraf juga terjadi pada orang dewasa yang terpapar. (merck index, 2017)



Gambar 2. 1 Struktur *Methylene Blue*. (Pubchem, 2019)

Methylene Blue memiliki rumus molekul $C_{16}H_{18}ClN_3S$ dengan sturktur molekul yang ditunjukkan oleh Gambar 2.1 Pewarna ini memiliki berat molekul sebesar 319.9 g/mol. Kelarutan *Methylene Blue* dalam air mencapai 43.6 g/L. Senyawa *Methylene Blue* terdiri dari kristal hijau gelap atau bubuk kristal, memiliki kilau seperti perunggu. Ketika terlarut dalam air atau alkohol maka menjadi

warna biru tua. *Methylene Blue* digunakan sebagai pewarna bakteriologis dan juga pewarna tekstil (Pubchem, 2019).

Metode untuk menghilangkan zat warna ini dilakukan dengan metode biokimia dan fisik kimia seperti membrane cair, ozonisasi, sonolisasi, dan adsorpsi namun metode ini dinilai membutuhkan biaya yang cukup mahal ataupun tidak terlalu efektif untuk dilakukan. Adapun metode alternatif yang dapat dilakukan salah satunya fotokatalis dimana semikonduktor fotokatalisis heterogen menjanjikan aplikasi untuk dekomposisi pewarna organik seperti *Methylene Blue*. Dalam pengujian UV-Vis zat warna *Methylene Blue* memiliki *peak* di panjang gelombang 550 – 700 nm yang mana artinya untuk memfotodegradasi *Methylene Blue* diperlukan *visible light irradiation*, pH larutan *Methylene Blue* paling optimal dalam proses fotodegradasi yaitu 9 dan temperature reaksi fotodegradasi paling ideal yaitu sebesar 40^0C. (Nuengmatcha, dkk. 2019)

II.2 *Graphene*

Graphene sebagai dua dimensi monolayer dari sp^2 ikatan atom karbon, telah menarik perhatian karena memiliki sifat fisik dan elektrikal yang unik dan berpotensi besar dalam aplikasi elektrik, sensor, elektroda transparan. Dalam pembuatan lembaran *Graphene*, beberapa metode telah di lakukan. Pengelupasan pada *graphite* adalah cara yang mudah untuk mendapatkan lembaran *Graphene* murni dengan tahapan *graphite* di sintesis terlebih dahulu menjadi *Graphene Oxide* (GO) lalu GO di reduksi untuk mendapatkan *Graphene* murni (Wei, dkk. 2011).

Pada tahun 2010, banyak ilmuwan yang tertarik untuk melakukan penelitian *Graphene* terkhususkan dalam sintesis, fungsionalisasi dan penerapannya dalam berbagai perangkat elektrokimia seperti sel bahan bakar, sel surya, baterai, dan super kapasitor. Untuk senyawa senyawa jenis golongan oksida mampu meningkatkan kinerja elektrokimia dalam hal tingkat transfer elektron heterogen. Setelah mempertimbangkan sifat sifat elektrokimia *Graphene* yang

unik, dapat disimpulkan bahwa *Graphene* memiliki mobilitas elektron yang cepat, konduktivitas tinggi, luas permukaan yang besar, dan kemampuan elektronik yang sangat baik, dibandingkan dengan alternatif lain seperti CNT, *Graphite* dan logam konvensional lainnya seperti yang ditunjukkan oleh Tabel 2.1. *Graphene* juga menjadi pilihan yang baik untuk membantu heterokomposit dalam Fotokatalisis karena dapat membantu mempercepat mobilitas elektron, membagi *charge carrier* dengan lebih efisien, meningkatkan luas permukaan dan juga interface antara *Graphene* dan semikonduktor dapat membantu pasangan elektron / lubang untuk mentransfer elektron ke *Graphene*. (Cheera, dkk. 2019)

Tabel 2. 1 Karakteristik dari material *Graphene* dan karbon alotrofi (Cheera, dkk. 2019)

Karbon alotrop	***Graphite***	**Berlian**	**Carbon nanotube**	***Graphene***
Bentuk hibridasi	sp^2	sp^3	Sebagian besar sp^2	sp^2
Sistem kristal	Heksagonal	Oktahedral	Ikosahedral	Heksagonal
Dimensi	3	3	1	2
Luas permukaan spesifik ($m^2\ g^{-1}$)	~10-20	20-160	~1300	~1500
Densitas ($g\ cm^{-3}$)	2.09-2.23	3.5-3.53	>1	>1
Karakteristik Optikal	Uniaksial	Isotropik	Tergantung strukturnya	97.7% optikal transmitan
Konduktivitas Termal ($W\ m^{-1}\ K^{-1}$)	1500-2000 (arah-a), 5-10 (arah-c)	900-2320	3500	4840-5300
Kekerasan	Tinggi	Sangat tinggi	Tinggi	Paling tinggi (satu lapis)
Keuletan	Fleksibel tidak elastis	-	Fleksibel elastis	Fleksibel elastis
Karakteristik Elektronik	Konduktor elektrik	Insulator, semi-konduktor	Metalik dan semi konduktor tergantung strukturnya	Semimetal, semikonduktor zero-gap
Konduktivitas Elektrik ($S\ cm^{-1}$)	Anisotropik $2\text{-}3x10^4$ (arah-a), 6 (arah-c)	-	Tergantung strukturnya	2000

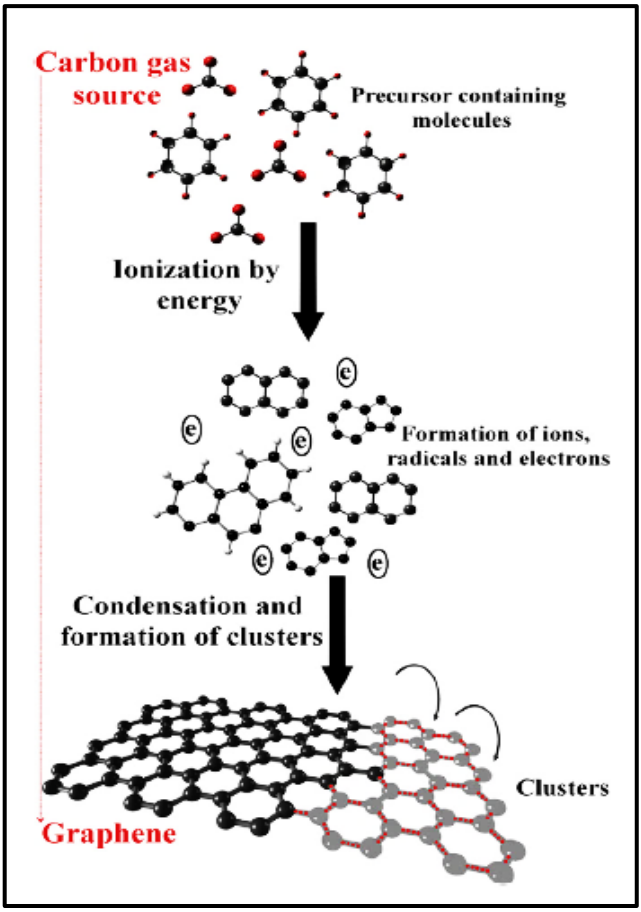
Graphene cocok dalam aplikasi fotokatalisis untuk degradasi limbah tekstil, Penambahan masa grapehene pada heterokomposit

mampu membuat luas permukaan aktif dari katalis menjadi semakin besar dan mobilitas elektron yang terjadi semakin cepat. Sehingga ketika energi cahaya foton jatuh pada permukaan semikonduktor, elektron elektron pada pita valensi tereksitasi menuju ke pita konduksi dengan lebih cepat. Kemudian *hole*s yang tertinggal di pita valensi bereaksi dengan air membentuk *radikal hidroksil* yang bertanggung jawab pada degradasi limbah warna (Firlyana, dkk. 2019).

II.2.1 Sintesis *Graphene*

Sintesis *Graphene* mengacu pada proses pembuatan atau ekstraksi dari sebuah *Graphene* dengan berbagai cara. Dalam sintesis *Graphene* ada dua pendekatan metode sintesis *Graphene*, antara lain adalah metode *bottom-up* dan metode *top-down* (Marya, dkk. 2019)

Pada sintesis *Graphene* proses *bottom-up* (Gambar 2.2) menjadi pendekatan sintesis yang lebih menguntungkan dan menarik untuk mempersiapkan sejumlah kecil lembaran *Graphene* berukuran besar untuk studi sains dasar dan aplikasi elektronik, tetapi bukan sumber nanokomposit yang cocok yang membutuhkan banyak lembaran *Graphene*. Dalam proses ini, lembaran *Graphene* dapat disintesis dengan berbagai metode seperti dekomposisi uap kimia atau *Chemical Vapor Deposition* (CVD), pertumbuhan *epitaxial* pada SiC.



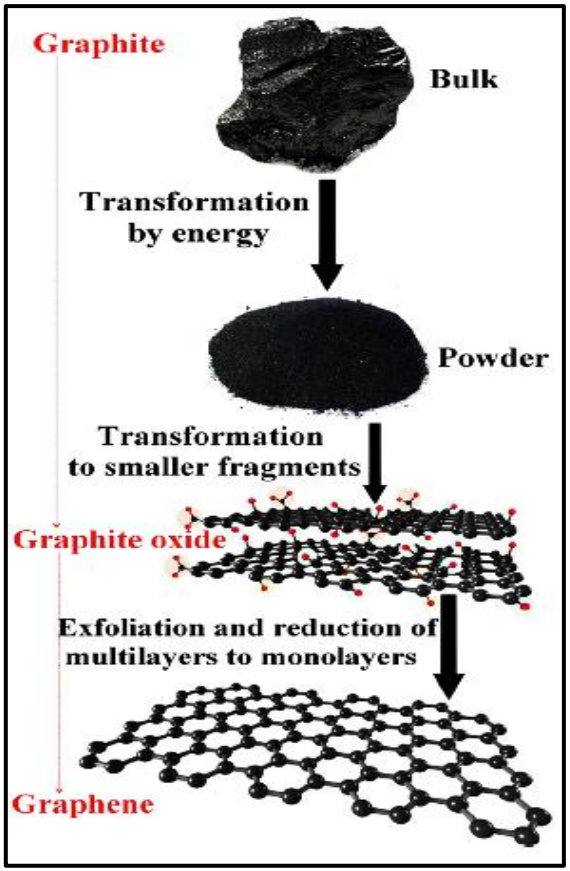
Gambar 2. 2 Metode sintesis *Graphene* dengan pendekatan *bottom-up* (Marya, dkk. 2019)

Deposisi uap kimia (*Chemical Vapor Deposition*, CVD) adalah prosedur yang dimulai dengan substrat logam yang dipanaskan dalam lingkungan bertekanan rendah. Gas berbasis karbon seperti metana kemudian ditiupkan di atas substrat. Sistem yang dipanaskan kemudian menyerap karbon ke dalam logam. Setelah temperatur diturunkan, atom-atom karbon tidak bisa lagi tinggal di

dalam substrat logam, sehingga mereka dikeluarkan, dan lapisan tipis dari jenis karbon yang paling stabil secara termodinamik, *Graphene*, terbentuk di permukaan (Marya, dkk. 2019).

Mirip dengan CVD, pertumbuhan epitaxial menggunakan substrat. Dalam hal ini, substratnya adalah silikon karbida (SiC). Sistem ini dipanaskan hingga temperatur tinggi. Atom-atom silikon kemudian menyublim dari substrat, meninggalkan lapisan *Graphene* (Marya, dkk. 2019).

Pada metode top-down *Graphene* (Gambar 2.3) di hasilkan dari pemisahan dan pengelupasan *Graphite*, dalam metode ini sintesis *Graphene* dapat di kategorikan 3 cara, yaitu *Mechanical Exfoliation, Chemical Exfoliation, Electrolytic Exfoliation*.



Gambar 2. 3 Metode sintesis *Graphene* dengan pendekatan *Top-down* (Raji, dkk. 2019)

Pada *mechanical exfoliation* dapat dilakukan dengan sedikit *Graphite* pirolitik yang tertata, lalu ditempelkan *Scotch tape* ke permukaan. Dengan menarik *Scotch tape* dari permukaan *Graphite*, beberapa lapisan *Graphene* terkelupas. Dengan mengulangi metode ini, jumlah lapisan yang terkelupas dari satu sama lain semakin meningkat sampai satu lapisan tersisa pada

selotip. Selotip tersebut kemudian dilarutkan dan *Graphene* dipindahkan ke berbagai substrat untuk dianalisis.

Pada *Electrochemical exfoliation* mekanisme pengelupasan elektrokimia didasarkan pada penggunaan salah satu alotrop karbon *Graphite* yang terdiri dari batang *Graphite*, kertas karbon, atau *Graphite* pirolitik yang sangat terorientasi sebagai elektroda dan penggunaan beberapa larutan seperti larutan ionik dan *poli (natrium-4-stirena sulfonat*).

Chemical exfoliation dari potongan *Graphite* adalah salah satu prosedur yang dapat diskalakan untuk menyiapkan dan memisahkan *Graphite* menjadi masing-masing *Graphene Oxide* dalam jumlah besar. Pengelupasan kimia umumnya dilakukan dengan menggunakan proses dua langkah. Langkah pertama mengurangi kekuatan *interlayer* van der Waals dan membentuk *interlayer space* untuk mempersiapkan senyawa yang diinterkalasi dengan *Graphene*, langkah kedua didasarkan pada pengelupasan *Graphene* menjadi beberapa lapisan dengan pemanasan cepat. Hasil dari langkah kedua dapat diperoleh dengan berbagai cara; beberapa didasarkan pada modifikasi kimia *Graphite* diikuti dengan pemisahan, dan yang lain didasarkan pada interkalasi molekul kecil secara langsung di antara lapisan seperti misal Brodie, Staudenmaier, Hofmann, dan metode Hummers. Teknik yang paling banyak diterapkan untuk mempersiapkan *Graphene* (*Graphene*) adalah: reduksi reagen kima, *thermal annealing dan solvothermal*/*hydrothermal* (Raji, dkk. 2019).

II.3 Semikonduktor

Semikonduktor merupakan material atau bahan yang mampu menghantarkan arus listrik jika diberi energi yang cukup, sifat menghantarkan arus listrik semikonduktor berada di tengah antara isolator dan konduktor. Semikonduktor terbagi dua yaitu semikonduktor intrinsik dan semikonduktor ekstrinsik.

Semikonduktor intrinsik merupakan semikonduktor yang perilaku listriknya didasarkan pada struktur elektronik yang melekat pada bahan murni yang tanpa adanya pengotor atau

campuran, sehingga jumlah elektron dan *hole* nya adalah sama dan terbatas, jika pada struktur elektronik nya memiliki jumlah *hole* atau elektron yang sedikit maka akan mempengaruhi sifat konduktivitasnya dimana semakin sedikit jumlah *hole* dan elektron maka akan semakin rendah kemampuan konduktivitasnya.

Semikonduktor ekstrinsik merupakan semikonduktor yang karakteristik listrik nya ditentukan oleh atom-atom pengotor, pada semikonduktor ekstrinsik terdapat 2 jenis semikonduktor, yaitu semikonduktor tipe-p dan semikonduktor tipe-n, dimana pada semikonduktor tipe-p, semikonduktor didoping oleh atom atom akseptor sehingga semikonduktor ini bersifat positif. Sedangkan semikonduktor tipe-p, semikonduktor didoping oleh atom atom donor sehingga semikonduktor ini bersifat negatif (Callister, 2018).

Pada semikonduktor proses fotokatalisis dapat dilakukan jika energi foton lebih besar atau sama dengan *band gap* energi semikonduktor, sehingga peran semikonduktor sangatlah penting dalam proses fototakalitik. Dalam fotokatalisis sendiri semikonduktor yang digunakan sebagai katalis haruslah memiliki sifat-sifat fotokatalitik yang baik, sifat-sifat fotokatalitik tersebut berupa kemampuan *light harvesting* yang baik sehingga semikonduktor mampu menyerap cahaya lebih banyak, dengan *band gap* energi yang sempit maka energi foton yang diperlukan tidak terlalu besar, *recombination rate* yang rendah sehingga kemungkinan terjadi rekombinasi elektron pada proses fotokatalisis rendah, dan *degradation rate* yang besar sehingga proses fotokatalisis mampu berlansung secara efisien. Selanjutnya untuk mendapatkan nilai *band gap* energi dari kurva absorbansi semikonduktor maka memerlukan konversi grafik intensitas absorbansi menjadi grafik *Tauc Plot* dengan menggunakan *Tauc equation* (2.1), *Beer lamber equation* (2.2), dan *Planc equation* (2.3)

$$(\alpha h\nu)^n = \mathrm{a}\,(h\nu - \mathrm{E}_g) \quad \text{(2.1)}$$

$$\mathrm{a} = \alpha\,\mathrm{L}\log e \quad \text{(2.2)}$$

$$h\nu = \frac{h\,c}{\lambda} \quad \text{(2.3)}$$

Dimana α merupakan *optical absorption coefficient*, *h* merupakan konstanta planck, *v* merupakan frekuensi sumber cahaya, a merupakan intensitas absorbansi, E_g merupakan *band gap* energi, *c* = kecepatan cahaya, dan n merupakan koefisien yang tergantung pada jenis transisi elektronik, dengan n = 2 untuk *direct allowed transition*, n = ½ untuk *indirect allowed transition*. Ketika kurva dari *Tauc plot* telah didapatkan maka kruva tersebut dapat di ekstrapolasi untuk mendapatkan nilai band gap dari semikonduktor tersebut. (Aawani, dkk. 2018)

Pada semikonduktor setalah proses untuk degradasi selesai dilakukan hasil fotodegradasi di centrifuge untuk memisahkan semikonduktor dari larutan, kemudian semikonduktor di cuci menggunakan *distilled water* dan di panaskan selama 24 jam pada temperature 60^0C, dan setelah itu semikonduktor mampu di gunakan kembali untuk proses fotokatalisis selanjutnya. (Azad, dkk. 2017)

Semikonduktor jika dikompositkan dengan *Graphene* menurut Faze Wang, dkk maka akan terjadi *Hibridization of Carbon Materials*, yang mana terbentuk *Carbon Doping* pada semikonduktor sehingga menciptakan *midgap level energy* yang mana terjadi penurunan *Band Gap* energi. Dengan adanya pengkompositan semikonduktor dengan material karbon maka *fermy levels energy* yang berada pada *midgap level energy* akan bergeser mendekati pita konduksi, dan area antara antara *fermy level* yang baru dengan pita konduksi dapat terisi elektron yang tereksitasi sehingga bisa dianggap pita konduksi yang baru yang mana dapat dikatakan *band gap* energi terjadi penyusutan. (Wang, dkk. 2015)

II.4 Komposit

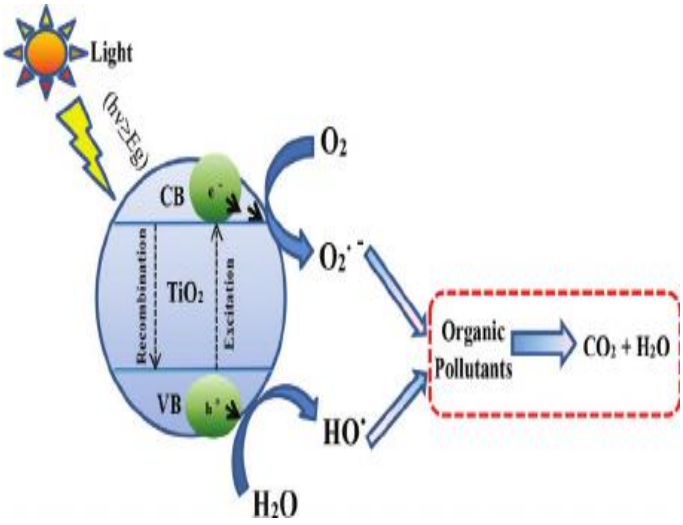
Material komposit adalah bahan struktural yang terdiri dari dua atau lebih bahan yang digabungkan pada tingkat makroskopik dan tidak larut satu sama lain. Material komposit banyak digunakan di beberapa industri seperti industri otomotif, kedirgantaraan, kelautan dan infrastruktur. Material komposit juga telah digunakan

secara luas untuk aplikasi dalam bidang militer. Faktor pendorong utama dalam pengunaan bahan komposit adalah densitasnya yang rendah, sifat mekanik spesifik yang tinggi, kinerja yang sebanding dengan logam, tahan terhadap korosi dan mudah untuk difabrikasi (Mardiyati, dkk. 2018).

Di bidang industri, dibutuhkan material dengan sifat sifat yang mampu mendukung teknologi seperti *aerospace, underwater, bio engineering, transportation technologies*. Contohnya dalam bidang *aircraft* membutuhkan material dengan sifat seperti ringan, kuat, kaku, tahan terhadap impak dan abrasi, dan tak mudah terkorosi. Sifat sifat tersebut sangat susah ditemukan dalam material metal saja, atau polimer saja ataupun keramik saja karena ketika material tersebut kuat maka akan relatif berat, ketika kekakuan dinaikkan maka akan membuat ketangguhan menurun Sehingga diperlukan material komposit yang memungkinkan untuk memiliki semua sifat tersebut (Callister, 2018).

II.5 Fotokatalisis

Pada semikonduktor fotokatalisis, setelah penyerapan cahaya foton jika energi foton sama atau lebih besar dibanding *band gap* energi semikonduktor maka elektron melompat dari pita valensi ke pita konduksi sehingga membuat *hole* pada pita valensi, dan kemudian elektron berpindah ke permukaan untuk untuk reaksi fotokatalisis. Elektron aktif/pasangan *hole* memulai reaksi oksidasi dan reduksi yang berbeda untuk menghasilkan hasil akhirnya seperti yang ditunjukkan Gambar 2.4.



Gambar 2. 4 Mekanisme Fotokatalisis (Cheera, dkk. 2019)

Selain itu sifat reaksi fotokatalisis memiliki 3 kelompok aktif utama yaitu h+, OH, O_2-,dimana kelompok OH merupakan oksidan utama dalam degradasi kontaminan organic. Urutan reaksi redoks berantai yang terjadi pada eksitasi fotonik dari fotokatalis secara luas diasumsikan pada persamaan reaksi (2.4) hingga (2.13)

Photoexcitation :	*Semiconductor* + hv → e^- + h^+	(2.4)
Oxygen negative ion :	$O_2 + e^- \rightarrow O_2^-$	(2.5)
Ionisasi air :	$H_2O \rightarrow H^+ + OH^-$	(2.6)
Oksidasi *hydroxyl* :	$OH^- + h^+ \rightarrow \cdot OH$	(2.6)
Photonation of superOxide :	$O_2^- + H^+ \rightarrow HO_2$	(2.7)
Co- Scavenging of e^- :	$HO_2 + e^- \rightarrow HO_2^-$	(2.8)
Persamaan H_2O_2 :	$HO_2^- + H^+ \rightarrow H_2O_2$	(2.9)
Persamaan ·OH :	$H_2O_2 + e^- \rightarrow \cdot OH + OH^-$	(2.10)

Pollutan + e^- → Reduction Products
Pollutan + h^+ → Oxidation Products

Pollutan + ·OH → Degredation Products
Oxygen Evolution Reaction : $2H_2O \rightarrow 4H^+ + 4e^- + O_2$ .....(2.11)
Reaksi reduksi hidrogen : $4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2$ .....(2.12)

Persamaan keseluruhan pemisahan air *:*
$2HO_2 + Hv \rightarrow 2H_2 + O_2$ .....(2.13)

Sebagai partikel semikonduktor melekat ke lapisan *Graphene*, elektron fotoeksitasi semikonduktor dapat dikirim ke permukaan lapisan *Graphene*. Proses pengiriman muatan fotoinduksi pada interface semikonduktor/*Graphene* dapat menahan rekombinasi dari fotoeksitasi pasangan elektron/lubang, yang mana dapat meningkatkan efisiensi fotokatalisis. Selain itu, elektron fotoinduksi yang berpindah ke permukaan lapisan *Graphene* dapat menghasilkan lubang pada fotoinduksi di partikel semikonduktor dan dapat bereaksi dengan H_2O untuk menghasilkan ·OH radikal yang secara langsung mengoksidasi pewarna seperti yang ditunjukkan pada persamaan reaski (2.14) hingga (2.17)

Semikonduktor + hv $\rightarrow e^- + h^+$ .....(2.14)
$h^+ + H_2O \rightarrow$ ·OH + h^+ .....(2.15)
$OH^- + h^+ \rightarrow$ ·OH .....(2.16)
·OH + dyes $\rightarrow (CO_2 + H_2O)$/intermediate product .....(2.17)
(Cheera, 2019).

Dalam proses degradasi *Methylene Blue* dengan fotokatalisis diperlukan akan keberadaan semikonduktor yang mampu dengan cepat mendegradasi *Methylene Blue*, dalam mengukur kemampuan tersebut dapat dilakukan dengan cara melihat waktu penurunan *peak* intensitas *absorbance Methylene Blue* pada Panjang gelombang 550 – 700nm setelah t waktu penyinaran, dimana semakin rendah nilai *absorbance* pada *Methylene Blue* maka semakin terdegradasi larutan *Methylene Blue* tersebut. Lalu pada persamaan (2.18) dan (2.19) dengan menghitung konsentrasi *Methylene Blue* selama t waktu penyinaran (C), konsentrasi

Methylene Blue awal (C_0) dan t waktu penyinaran akan didapatkan nilai konstanta kecepatan degradasi (K_{app}) *Methylene Blue*. Dengan menggunakan *pseudo-first-order kinetics* dapat diketahui semakin rendah nilai C/C_0 dalam t yang sama, maka akan semakin besar nilai K_{app} atau semakin cepat degradasi *Methylene Blue*. (Ahmad, dkk. 2013)

$$\%\ degradasi = \frac{C_{0-}\ C_t}{C_0} \quad \text{.....(2.18)}$$

$$\ln\left(\frac{C_0}{C}\right) = K_{app} \times t \quad \text{.....(2.19)}$$

(*Halaman ini sengaja dikosongkan*)

BAB III
Metodologi

Pada review jurnal ini dikumpulkan 9 jurnal yang meliputi 9 komposit semikonduktor/*Graphene* seperti TiO_2/*Graphene*, ZnO/*Graphene*, WO_3/*Graphene*, V_2O_5/*Graphene*, CuO/*Graphene*, SnO_2/*Graphene*, CeO_2/*Graphene*, RuO_2/ *Graphene*/ ZnO, TiO_2/ *Graphene*/ Co_3O yang akan di uji untuk mengetahui sifat fotokatalitiknya dengan ada atau tidak adanya penambahan *Graphene* untuk degradasi *Methylene Blue*. Alur penulisan review ini ditunjukkan melalui **Gambar 3.1**

Gambar 3. 1 Diagram alir pembahasan jurnal

Untuk mampu membantu memberikan manfaat dalam aplikasi pengolahan limbah zat warna pada pabrik tekstil dengan menggunakan *nanomaterial*, maka review ini mengambil tema pengaruh penambahan *Graphene* terhadap sifat fotokatalitik semikonduktor untuk degradasi *Methylene Blue*. Setelah tema didapatkan, kemudian difokuskan pada bahan, metode sintesa, dan pengujian. Dimana pada pengujian yang dilakukan berupa pengujian UV-Vis untuk memperoleh data sifat fotokatalitik *light harvesting*, *band gap* energi, *recombination rate*, dan *degradation rate* dan selanjutnya untuk bahan dan metode sintesa dijelaskan melalui Tabel 3.1.

Tabel 3. 1 Bahan dan metode sintesa komposit

Komposit	Prekursor Semikonduktor	Sintesis *Graphene*	Sintesis Komposit	Referensi
ZnO/*Graphene*	$C_4H_6O_4Zn$	Modified Hummer	Solvothermal	Ahmad, dkk (2013)
SnO_2/*Graphene*	$C_{15}H_{36}O_5Sn$	Modified Hummer	Hydrothermal	Tang, dkk (2015)
WO_3/*Graphene*	$Na_2WO_4{\cdot}2H_2O$	Modified Hummer	Hydrothermal	Gan, dkk. (2016)
CuO/*Graphene*	-	Modified Hummer	Microwave irradiation	Darvishi, dkk (2017)
CeO_2/*Graphene*	$CeCl_3{\cdot}7H_2O$	Modified Hummer	Hydrothermal	Kumar, dkk (2017)
V_2O_5/*Graphene*	NH_4VO_3	Modified Hummer	Hydrothermal	Aawani, dkk (2018)
TiO_2/*Graphene*	$(NH_4)_2TiF_6$	Modified Hummer	Hydrothermal	Shakeel, dkk (2019)
RuO_2/*Graphene* /ZnO	$RuCl_3$ & $Zn(CH_3COO)_2{\cdot}H_2O$	Modified Hummer	Hydrothermal	Reddy, dkk (2015)
Co_3O_4/*Graphene* /TiO_2	$C_{12}H_{28}O_4Ti$ & $CoN_6O_{12}^{-6}$	Modified Hummer	Green synthesis	Ranjith, dkk (2019)

Setelah data Bahan, Metode sintesa, dan Pengujian diperoleh, lalu dilanjutkan dengan penentuan variabel pada review ini, dimana variabel yang di cari yaitu sifat fotokatalitik komposit semikonduktor untuk degradasi *Methylene Blue* dengan ada dan tidak adanya penambahan *Graphene*. kemudian ke 9 jurnal dengan ruang lingkup pembahasan jurnal berupa 7 dari 9 jurnal membahas mengenai pengaruh penambahan *Graphene* terhadap sifatfotokatalitik light harvesting semikonduktor; 6 dari 9 jurnal membahas mengenai pengaruh penambahan *Graphene* terhadap sifat fotokatalitik *band gap energi* semikonduktor; 6 dari 9 jurnal membahas mengenai pengaruh penambahan *Graphene* terhadap

sifat fotokatalitik Recombination Rate semikonduktor; dan 9 jurnal membahas mengenai pengaruh penambahan *Graphene* terhadap sifat fotokatalitik degradation Rate semikonduktor untuk degradasi *Methylene Blue* yang ditunjukkan pada Tabel 3.2, dikumpulkan datanya dan dilalukan analisis data dan pembahasan. Selanjutnya ditarik kesimpulan dan saran dari review jurnal ini.

Tabel 3. 2 Ruang lingkup Pembahasan

Semikonduktor	LH	BG	RR	DR
ZnO/*Graphene*	-	V	V	V
SnO_2/*Graphene*	-	-	-	V
WO_3/*Graphene*	V	-	V	V
CuO/*Graphene*	V	V	-	V
CeO_2/*Graphene*	V	V	V	V
V_2O_5/*Graphene*	V	V	V	V
TiO_2/*Graphene*	-	V	-	V
RuO_2/*Graphene* /ZnO	V	-	V	V
Co_3O_4/*Graphene* /TiO_2	V	V	V	V

Keterangan :
LH = Light Harvesting
BG = Band Gap
RR = Recombination Rate
DR = Degradation Rate (*Methylene Blue*)

(*Halaman ini sengaja dikosongkan)*

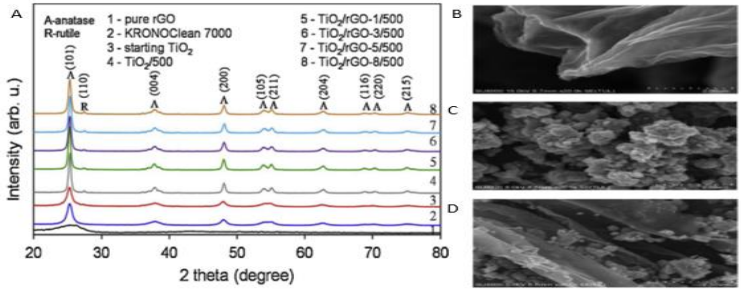
BAB IV
HASIL DAN PEMBAHASAN

IV.1 Hasil

Pada review jurnal ini dilakukan analisis data berbasis material seperti berikut

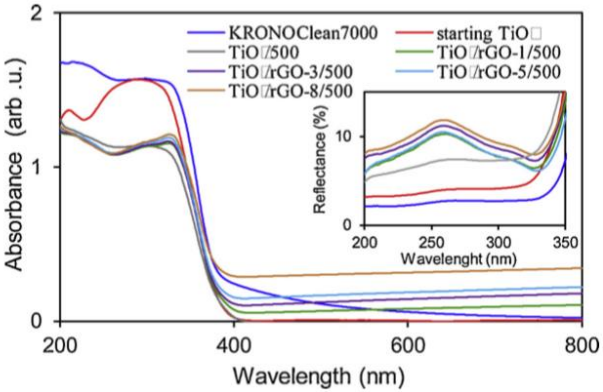
IV.1.1 TiO_2/*Graphene*

Nejma, dkk (2019) telah melakukan penelitian sintesis *TiO_2/Graphene* untuk meningkatkan kemampuan fotokatalisis guna mendegradasi *Methylene Blue*. Pada penelitian ini di lakukan eksperimen sintesis TiO_2, sintesis *Graphene*, sintesis *TiO_2/Graphene*, pengujian fotokatalisis dan karakterisasi komposit *TiO_2/Graphene*. Sintesis komposit *TiO_2/Graphene* ini di lakukan dengan menggunakan metode *Modified Hummer* untuk sintesis *Graphene*, dan untuk sintesis komposit *TiO_2/Graphene* menggunakan metode *Hydrothermal*. pada penelitian ini komposit *TiO_2/Graphene* dibagi menjadi 4 komposit *TiO_2/Graphene* dengan persentase penambahan *Graphene* pada komposit *TiO_2/Graphene* sebesar 1%, 3%, 5%, 8% *Graphene*. Penelitian ini dilakukan pengujian *SEM, XRD, UV-Vis.*



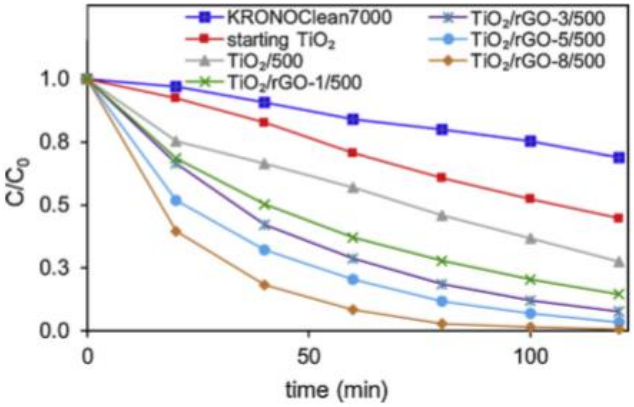
Gambar 4. 1 (A) XRD dari TiO_2/*Graphene nanocomposites*. (B) SEM dari *Graphene*. (C) TiO_2. (D) TiO2/rGO *nanocomposites*. (Nejma, dkk. 2019)

Komposit TiO_2/*Graphene* berhasil di sintesis sesuai dengan Gambar 4.1 dimana pada Gambar 4.1 (A) terlihat kristalinitas komposit TiO_2/*Graphene* dimana *peak* pada 2Θ = 25.3, 37.6, 47.8, 53.7, 54.8, 62.6, 68.7, 70.2 and 75.0° menunjukkan kristalinitas TiO_2 *anatase*, dan *peak* 2Θ pada 24.2^0 menunjukkan adanya *Graphene*. Dan pada (B-D) menunjukkan morfologi permukaan *Graphene*, TiO_2, dan komposit TiO_2/rGO.



Gambar 4. 2 *UV–vis diffuse reflectance spectra* (DRS) TiO_2/*Graphene* (Nejma, dkk. 2019)

Pada Gambar 4.2 dapat dilihat grafik kurva *absorbance* semikonduktor, dimana pada TiO_2 murni pada panjang gelombang dari 400 nm ke 800 nm memiliki kurva linear sangat mendekati 0, sedangkan pada TiO_2/*Graphene*(8%) dari panjang gelombang 400 nm ke 800 nm memiliki kurva linear naik dari nilai *absorbance* 0.26 ke ke 0.34. Sehingga didapatkan semikonduktor TiO_2 yang ditambahkan *Graphene* seiring dengan adanya penambahan *Graphene* pada TiO_2 maka kurva *absorbance* TiO_2/*Graphene* akan semakin tinggi pada panjang gelombang 400 – 800 nm. Dan dari grafik tersebut maka dapat didapatkan juga nilai band gap dari TiO_2/*Graphene* yaitu 3.29 eV untuk TiO_2, 3.26 eV (TiO_2/rGO-1/500), 3.25 eV (TiO_2/rGO -3/500), 3.24 eV (TiO_2/rGO -5/500) dan 3.21 eV (TiO_2/rGO -8/500).



Gambar 4. 3 Efisiensi *Photocatalytic degradation* dari larutan MB (Nejma, dkk. 2019)

Pada Gambar 4.3, penurunan nilai C/C_0 dari TiO_2/*Graphene* dari grafik tersebut menunjukkan dengan semakin banyaknya *Graphene* (hingga 8%) dalam komposit TiO_2/*Graphene* maka akan semakin besar juga penurunan nilai C/C_0 pada fotodegradasi *Methylene Blue* selama 120 menit. Dimana setelah 60 menit penyinaran pada TiO_2 murni memiliki nilai C/C_0 sebesar 0.68 dan pada TiO_2/*Graphene*(8%) memiliki nilai C/C_0 sebesar 0.0082 dan setelah 120 menit penyinaran pada TiO_2 murni memiliki nilai C/C_0 sebesar 0.4639 dan pada TiO_2/*Graphene*(8%) memiliki nilai C/C_0 sebesar 0.0067.

Nilai C/C_0 dapat digunakan untuk mendapatkan persentase degreadasi dan juga berguna untuk mendapatkan nilai dari konstanta *degradation rate* (K_{app}) melalui persamaan *pseudo-first order kinetics*

$$\%\ degradasi = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \quad \text{.....(3.1)}$$

$$\ln\left(\frac{C_0}{C}\right) = K_{app} \times t \quad \text{.....(3.2)}$$

dimana K_{app} merupakan konstanta *degradation rate*, t merupakan waktu reaksi, C_0 merupakan konsentrasi awal *Methylene Blue* dalam larutan cair, dan C merupakan konsentrasi *Methylene Blue* dalam larutan cair pada waktu t menit.

Jika C_0 dimisalkan bernilai 100 maka nilai C_t berupa C/C_0 x 100, sehingga persentase degradasi didapatkan, dimana pada menit ke 60 persentase degradasi TiO_2 sebesar 31.89% dengan setelah penambahan *Graphene* menjadi 91.81%, lalu pada menit ke 120 persentase nya sebesar 53.61% dan setelah ditambahkan *Graphene* menjadi sebesar 99.33%.

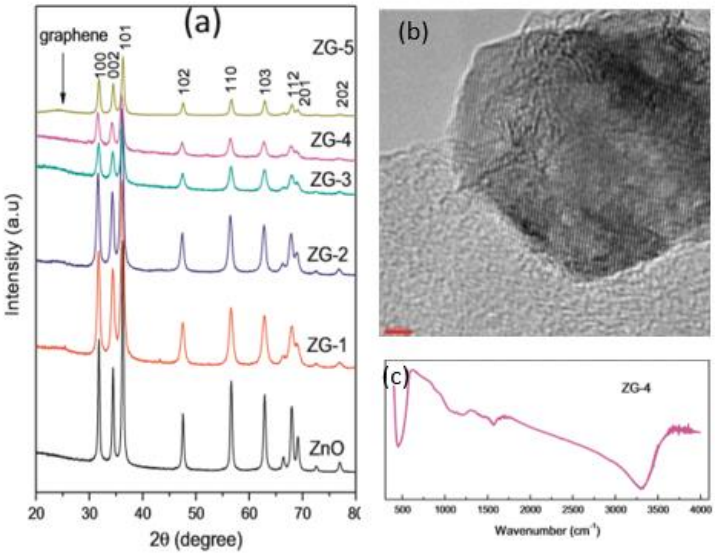
Tabel 4. 1 K_{app} TiO_2/*Graphene*

Katalis	K_{app} (menit^{-1})
TiO_2	0.0064
TiO_2/500	0.0137
TiO_2/rGO-1/500	0.0161
TiO_2/rGO-3/500	0.0212
TiO_2/rGO-5/500	0.0272
TiO_2/rGO-8/500	0.0417

IV.1.2 ZnO/*Graphene*

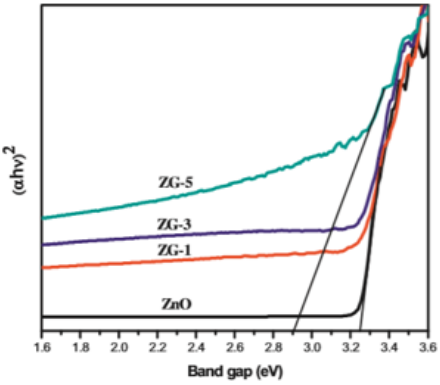
Ahmad, dkk (2013) telah melakukan penelitian sintesis ZnO/*Graphene* untuk meningkatkan kemampuan fotokatalisis untuk mendegradasi limbah *Methylene Blue*. Pada penelitian ini dilakukan sintesis komposit ZnO/*Graphene*, pengujian fotokatalisis dan karakterisasi komposit ZnO/*Graphene*. Komposit ZnO/*Graphene* ini di lakukan dengan menggunakan prekursor $C_4H_6O_4Zn$ (Zinc asetat) untuk semikonduktor ZnO, metode *Modified Hummer* untuk sintesis *Graphene*, dan untuk sintesis komposit ZnO/*Graphene* menggunakan metode *solvothermal*. Pada penelitian ini komposit ZnO/*Graphene* dibagi menjadi 5 komposit ZnO/*Graphene* dengan persentase penambahan *Graphene* pada komposit ZnO/*Graphene* sebesar 1%, 2%, 5%, 10% dan 20% *Graphene* dan diberi nama berurutan

ZG-1, ZG-2, ZG-3, ZG-4, ZG-5. Penelitian ini dilakukan pengujian *SEM, XRD, FTIR, DRS, Photoluminecence, UV-Vis.*



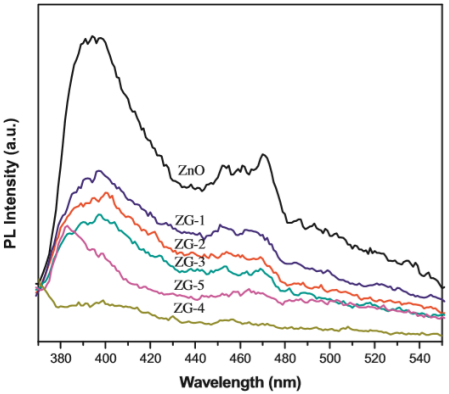
Gambar 4.4 (a) XRD, (b) SEM ZG-4, (c) FTIR *Spectra* ZG-4 (Ahmad, dkk. 2013)

Komposit ZnO/*Graphene* berhasil di sintesis sesuai dengan Gambar 4.4 dimana pada Gambar 4.4 (A) menunjukkan kristalinitas komposit ZnO/*Graphene*, dimana *peak* pada 2Θ = 31.7◦, 34.4◦, 36.2◦, 47.5◦, 56.6◦, 62.9◦, 66.3◦ 67.9◦, 69.2◦ and 77.0◦ menunjukkan kristalinitas ZnO dan 2Θ = 25.3◦ menunjukkan *Graphene* , (B) menunjukkan morfologi permukaan komposit ZnO/*Graphene*, (C) menunjukkan ikatan kimia atau gugus fungsi komposit ZnO/*Graphene* yang mana ikatan Zn-O, C=O, , C-OH terlihat.



Gambar 4.5 *Band gap* ZnO, ZG-1, ZG-3,ZG-5 (Ahmad, dkk. 2013)

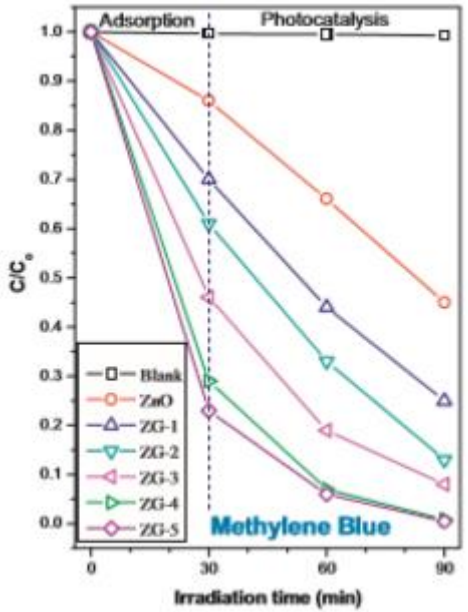
Gambar 4.5 menunjukkan nilai *band gap* dari ZnO sebesar 3.25 eV lalu ketika ditambahkan *Graphene* sebesar 20%, nilai *band gap* energi menjadi sebesar 2.9 eV.



Gambar 4.6 PL *spectra* dari ZnO, ZG-1, ZG-2, ZG-3, ZG-4 dan ZG-5. (Ahmad, dkk. 2013)

Penambahan *Graphene* mampu menurunkan grafik nilai Photolumiescence (PL), pada Gambar 4.6 terlihat semakin

bertambah nya massa *Graphene* yang ditambahkan pada komposit ZnO/*Graphene* maka grafik nilai PL semakin turun, namun pada ZG-4 memiliki grafik nilai PL yang lebih rendah dibanding ZG-5, hal ini mungkin dikarenakan penambahan *Graphene* yang berlebihan pada komposit ZnO/*Graphene* membuat semikonduktor mengalami *recombination center*.



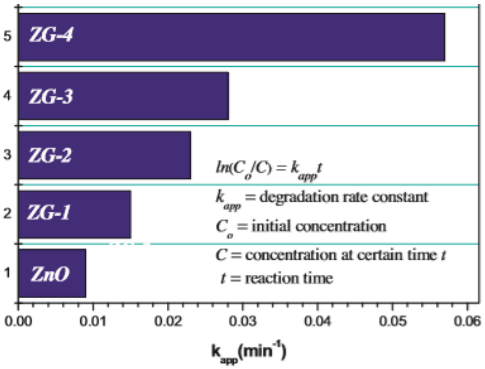
Gambar 4.7 *Photocatalytic degradation* pada MB dengan bantuan ZnO dan ZnO/*Graphene composites* dibawah *visible light irradiation.* (Ahmad, dkk. 2013)

Pada Gambar 4.7 menunjukkan dimana pada waktu 90 menit nilai C/C_0 semakin rendah seiring bertambahnya *Graphene*. Dimana setelah 60 menit penyinaran pada ZnO murni memiliki nilai C/C_0 sebesar 0.66 dan pada ZnO/*Graphene* memiliki nilai

C/C_0 sebesar 0.0068 dan setelah 120 menit penyinaran pada ZnO murni memiliki nilai C/C_0 sebesar 0.44 dan pada ZnO/*Graphene* memiliki nilai C/C_0 sebesar 0.0059.

Jika C_0 dimisalkan bernilai 100 maka nilai C_t berupa C/C_0 x 100, sehingga persentase degradasi didapatkan, dimana pada menit ke 60 persentase degradasi ZnO sebesar 34% dengan setelah penambahan *Graphene* menjadi 93.2%, lalu pada menit ke 90 persentase nya sebesar 55.51% dan setelah ditambahkan *Graphene* menjadi sebesar 99.41%.

Dengan diketahui nilai C/C_0 maka dengan menggunakan *pseudo-first-order kinetics* akan didapatkan nilai K_{app} sesuai dengan table 4.1 yang mana semakin besar nilai K_{app} maka akan semakin cepat degradasi terjadi.



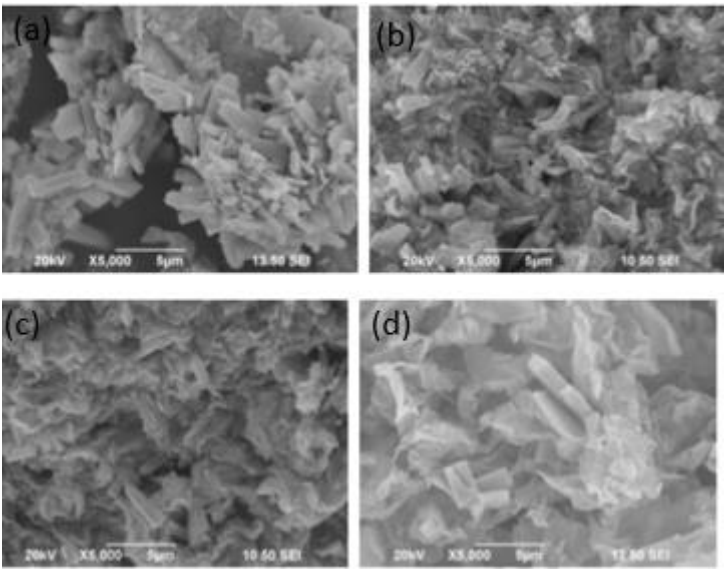
Gambar 4.8 *Degradation rate constant* dibawah *visible light irradiation.* (Ahmad, dkk. 2013)

Dengan semakin rendah nya nilai dari C/C_0 maka nilai dari K_{app} akan semakin besar dimana melalui Gambar 4.8 diketahui nilai K_{app} dari semikonduktor ZnO yaitu sebesar 0.009/menit dan pada ZG-4 nilai K_{app} nya sebesar 0.057/menit.

IV.1.3 WO_3/*Graphene*

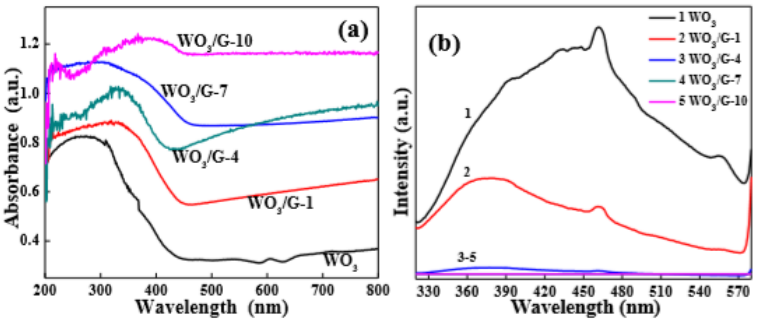
Gan, dkk (2016) telah melakukan penelitian sintesis WO_3/*Graphene* untuk meningkatkan kemampuan fotokatalisis

untuk mendegradasi *Methylene Blue*, pada penelitian ini dilakukan sintesis komposit WO_3/*Graphene*, karakterisasi komposit WO_3/*Graphene*, dan pengujian fotokatalisis untuk degradasi *Methylene Blue*. Dalam sintesis komposit ini, semikonduktor di sintesis menggunakan prekursor $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$, lalu untuk sintesis *Graphene* menggunakan metode *Modified Hummer*, dan selanjutnya untuk sintesis komposit WO_3/*Graphene* menggunakan metode *hydrothermal*. pada penelitian ini komposit WO_3/*Graphene* dibagi menjadi 4 komposit WO_3/*Graphene* dengan persentase penambahan *Graphene* pada komposit WO_3/*Graphene* sebesar 1%, 4%, 7% dan 10% *Graphene* dan diberi nama berurutan WO_3/G-1, WO_3/G-4, WO_3/G-7 and WO_3/G-10. Penelitian ini dilakukan pengujian SEM, XRD, FTIR, DRS, Photoluminecence, UV-Vis.



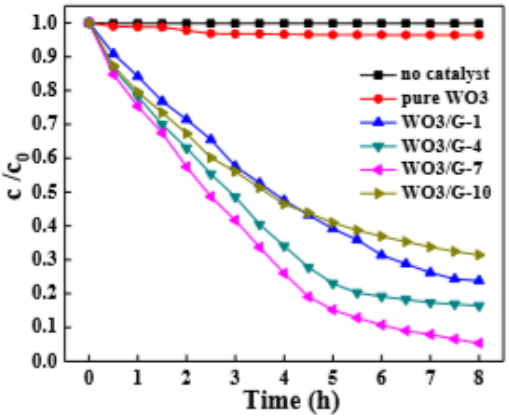
Gambar 4.9 SEM *images* WO_3*/G-1, (b)* WO_3*/G-4, (c)* WO_3*/G-7* dan *(d)* WO_3*/G-10* (Gan, dkk. 2016)

Pada Gambar 4.9 dapat dilihat bentuk morfologi WO_3 berupa struktur pellet, ketika ditambahkan material *Graphene* morfologi dari WO_3 terbungkus oleh suatu lembaran, dimana Ketika seiring bertambahnya jumlah *Graphene* yang ditambahkan maka morfologi komposit WO_3/*Graphene* menjadi semakin terlihat terhubung dan terbungkus oleh lembaran *Graphene*.



Gambar 4.10 (a) Absorbansi dan (b) PL *spectra* dari WO_3 dan WO_3/G *nanocomposites* (Gan, dkk. 2016)

Pada Gambar 4.10 (a) dapat dilihat semikonduktor WO_3 yang ditambahkan *Graphene* akan membuatnya memiliki intensitas absorbansi yang lebih kuat di daerah sinar tampak. Pada Gambar 4.10 (b) dapat dilihat intensitas PL WO_3/*Graphene* lebih rendah dibanding intensitas PL WO_3 murni, terlihat jika semakin banyak *Graphene* ditambahkan pada komposit WO_3/*Graphene* maka intensitas PL akan semakin menurun. Bahkan pada komposit WO_3/G-7 dan WO_3/G-10 memiliki intensitas PL yang sangat rendah jika dibandingkan dengan WO_3 murni.



Gambar 4.11 *Photocatalytic degradation* pada MB dengan bantuan WO_3 dan WO_3/G *nanocomposites* (Gan, dkk. 2016).

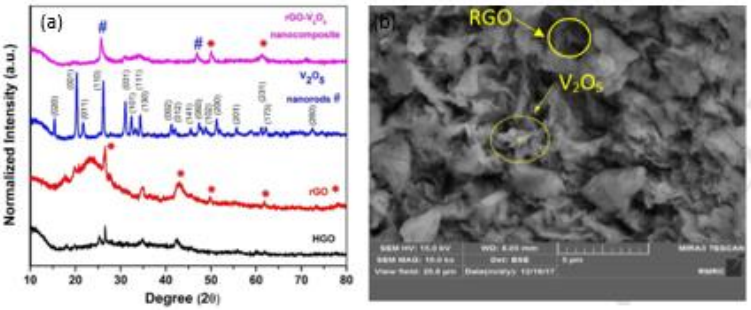
Pada Gambar 4.11 menunjukkan dimana pada waktu 480 menit nilai C/C_0 semakin rendah seiring bertambahnya *Graphene*. Dimana setelah 60 menit penyinaran pada WO_3 murni memiliki nilai C/C_0 sebesar 0.996 dan pada WO_3/*Graphene* memiliki nilai C/C_0 sebesar 0.76 dan setelah 480 menit penyinaran pada WO_3 murni memiliki nilai C/C_0 sebesar 0.97 dan pada WO_3/*Graphene* memiliki nilai C/C_0 sebesar 0.05.

Dengan menggunakan *pseudo-first-order kinetics* nilai K_{app} dapat dicari, nilai K_{app} WO_3 sebesar 0.000063 dan setelah ditambahkan *Graphene* menjadi sebesar 0.0062 dimana terjadi kenaikan nilai K_{app} sebesar 9735% setelah dilakukan penambahan *Graphene*.

Jika C_0 dimisalkan bernilai 100 maka nilai C_t berupa C/C_0 x 100, sehingga persentase degradasi didapatkan, dimana pada menit ke 60 persentase degradasi WO_3 sebesar 0.38% dengan setelah penambahan *Graphene* menjadi 24%, lalu pada menit ke 480 persentase nya sebesar 3% dan setelah ditambahkan *Graphene* menjadi sebesar 95%.

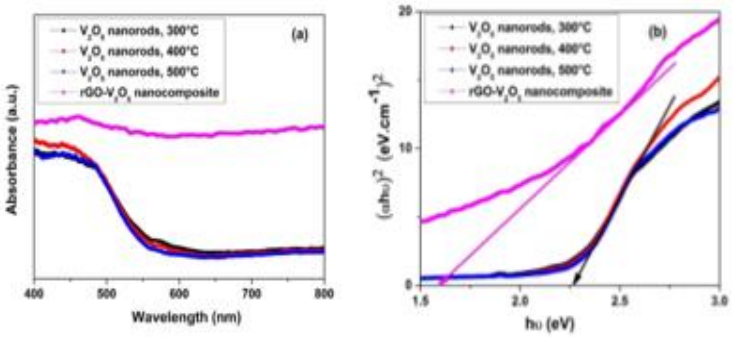
IV.1.4 V_2O_5/*Graphene*

Aawani, dkk (2018) telah melakukan penelitian sintesis V_2O_5/*Graphene* untuk meningkatkan kemampuan fotokatalisis guna mendegradasi *Methylene Blue*, pada penelitian ini dilakukan komposit V_2O_5/*Graphene*, karakterisasi komposit V_2O_5/*Graphene*, dan pengujian fotokatalisis untuk degradasi *Methylene Blue*. Pada komposit V_2O_5/*Graphene*, semikonduktor V_2O_5 di sintesis dari prekursor NH_4VO_3 dengan temperatur kalsinasi 400^0C, lalu untuk sintesis *Graphene* menggunakan metode *Modified Hummer*, dan selanjutnya untuk sintesis komposit V_2O_5/*Graphene* menggunakan metode *hydrothermal.* Penelitian ini dilakukan pengujian *SEM, XRD, DRS, Photoluminecence, UV-Vis.*



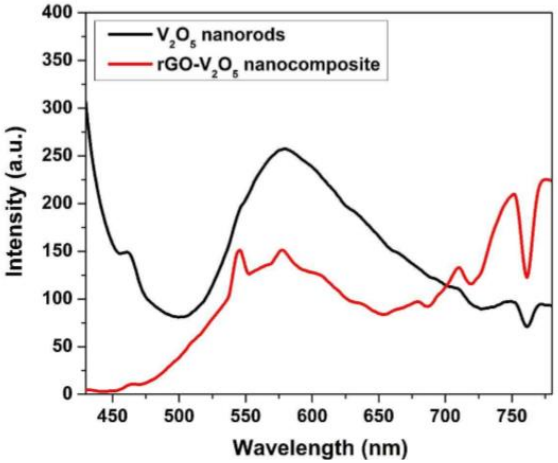
Gambar 4.12 (a) XRD *Graphene oxide prepared by Hummer's method* (HGO), *reduced Graphene oxide* (rGO), V_2O_5, V_2O_5/*Graphene nanocomposites*. (b) FESEM V_2O_5/*Graphene nanocomposites* (Aawani, dkk. 2018)

Gambar 4.12 (a) menunjukkan kristalinitas dari GO, rGO, V_2O_5 dan komposit V_2O_5/*Graphene.* Pada Gambar 4.12 (b) dapat terlihat morfologi dari komposit V_2O_5/*Graphene* dimana lembaran rGO *nanosheet* dihiasi dengan struktur V_2O_5 *nanorods*.



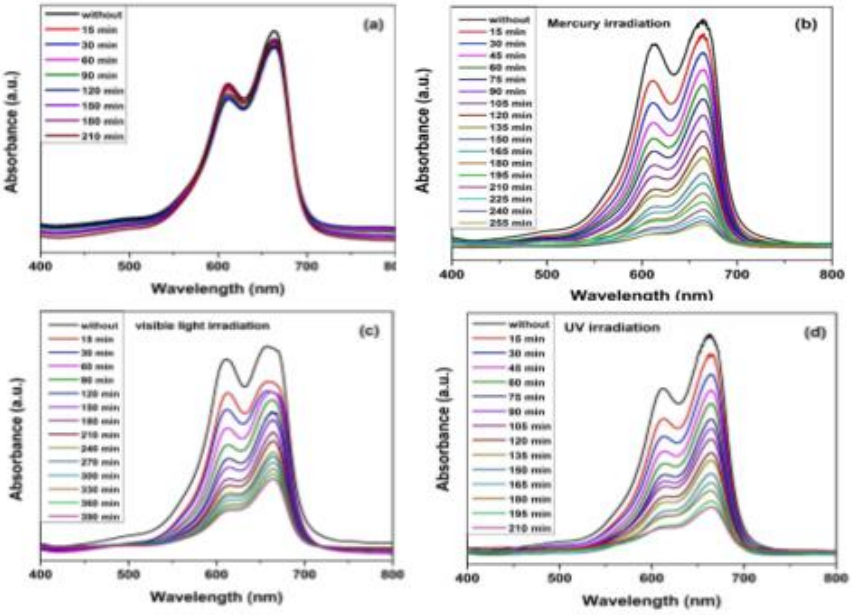
Gambar 4.13 *(a) Diffuse reflectance spectra* V_2O_5 *nanorod powders thermally treated* pada *400 °C,* dan *(b) band gap* V_2O_5 *nanorods* dan V_2O_5/*Graphene*. (Aawani, dkk. 2018)

Pada Gambar 4.13 (a) dapat dilihat semikonduktor V_2O_5 yang ditambahkan *Graphene* akan membuatnya memiliki intensitas absorbansi yang jauh lebih kuat di daerah sinar tampak. Gambar 4.13 (b) menunjukkan nilai *band gap* dari V_2O_5 dan V_2O_5/*Graphene*, dimana nilai *band gap* V_2O_5/*Graphene* sebesar 1.6 eV lebih kecil dibanding nilai *band gap* V_2O_5 yaitu sebesar 2.26 eV.



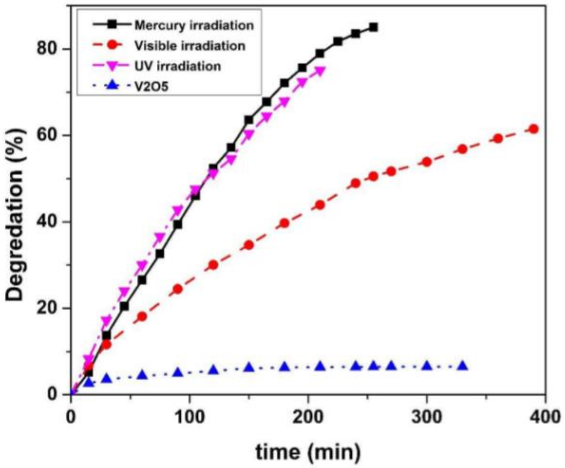
Gambar 4.14 *Photoluminescence spectra* V_2O_5 *nanorods* dan V_2O_5/*Graphene nanocomposites*. (Aawani, dkk. 2018)

Pada Gambar 4.14 intensitas PL V_2O_5/*Graphene* memiliki *peak* yang lebih rendah dibandingkan *peak* dari intensitas PL V_2O_5, hal ini menunjukkan penambahan material *Graphene* mampu menurunkan niai dari intensitas PL V_2O_5 hingga Panjang gelombang 680 nm.



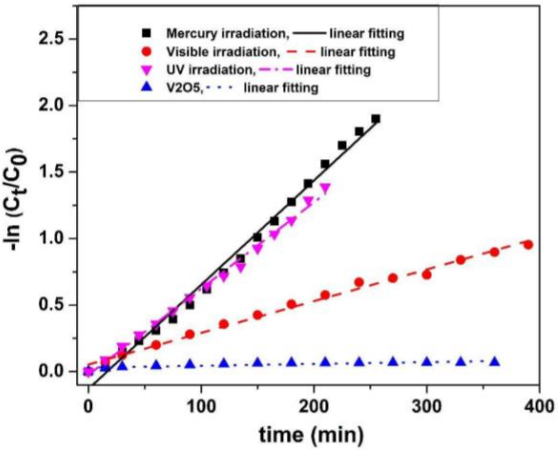
Gambar 4.15 *UV–Visible spectra Methylene Blue* untuk (a) V_2O_5 *nanorods* dan (b–d) V_2O_5/*Graphene nanocomposites* sebagai katalis. (Aawani, dkk. 2018)

Gambar 4.15 menunjukkan perbandingan nilai absorbansi *Methylene Blue* menggunakan V_2O_5/*Graphene* dan V_2O_5 murni. Pada Gambar 4.15 (a) nilai absorbansi *Methylene Blue* menggunakan V_2O_5 murni pada waktu 0 menit dan 210 menit tidak menunjukkan perbedaan yang signifikan. Sedangkan pada Gambar 4.15 (b-d) menunjukkan dengan adanya *Graphene* pada V_2O_5 akan membuat nilai absorbansi semakin rendah seiring berjalannya waktu penyinaran dan terlihat bahwa pada *mercury irradiation* lah didapatkan nilai absorbansi *Methylene Blue* paling rendah.



Gambar 4.16 persentase degradasi menggunakan V_2O_5/*Graphene* dibawah sinar *mercury-lamp, visible-light,* dan *UV-light*. (Aawani, dkk. 2018)

Gambar 4.16 menunjukkan bahwa degradasi *Methylene Blue* menggunakan semikonduktor V_2O_5 di bawah sinar merkuri menghasilkan persentase degradasi yang sangat rendah setelah 200 menit penyinaran, sedangkan jika ditambahkan material *Graphene*, maka persentase degradasi menjadi sangat tinggi pada 200 menit penyinaran.



Gambar 4.17 Pseudo-first order kinetics plots degradasi *Methylene Blue* melalui *reduced Graphene oxide*– V_2O_5 nano*photocatalyst* dibawah sinar *mercury-lamp, visible-light, dan UV-light*. (Aawani, dkk. 2018)

Pada Gambar 4.17 dapat dilihat bahwa grafik nilai $-\ln(C/C_0)$ V_2O_5 sangatlah rendah sedangkan dengan adanya penambahan *Graphene* pada komposit V_2O_5/*Graphene* membuat nilai $-\ln(C/C_0)$ semakin tinggi dan grafik nilai $-\ln(C/C_0)$ paling tinggi dimiliki oleh pendegradasian *Methylene Blue* menggunakan komposit V_2O_5 dibawah sinar *mercury irradiation*.

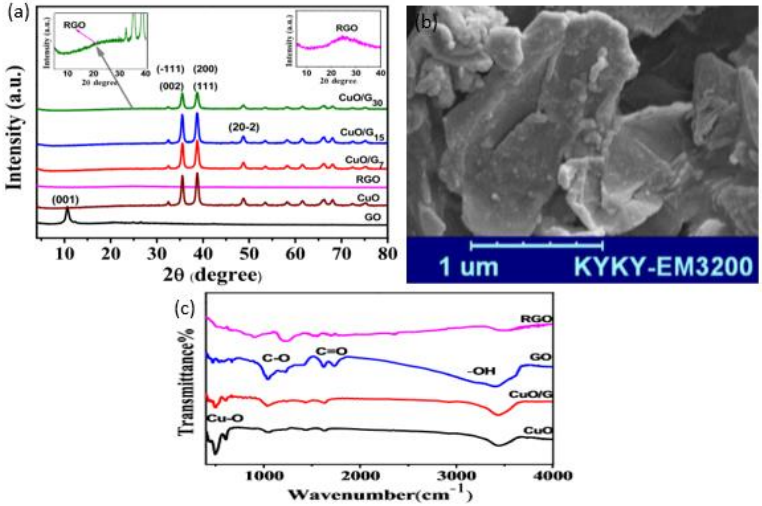
Dengan menggunakan *pseudo-first-order kinetics* nilai K_{app} dapat dicari, nilai K_{app} V_2O_5 sebesar 0.00022 dan setelah ditambahkan *Graphene* menjadi sebesar 0.0078 dimana terjadi kenaikan nilai K_{app} sebesar 3470% setelah dilakukan penambahan *Graphene*.

Jika C_0 dimisalkan bernilai 100 maka nilai C_t berupa C/C_0 x 100, sehingga persentase degradasi didapatkan, dimana pada menit ke 60 persentase degradasi V_2O_5 sebesar 1.31% dengan setelah penambahan *Graphene* menjadi 37.52%, lalu pada menit

ke 255 persentase nya sebesar 5.45% dan setelah ditambahkan *Graphene* menjadi sebesar 86.41%.

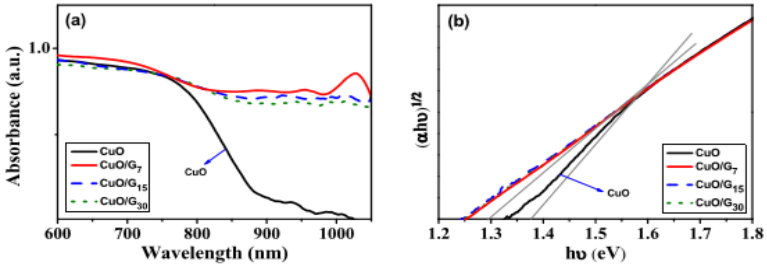
IV.1.5 CuO/*Graphene*

Darvishi, dkk (2017) telah melakukan penelitian sintesis CuO/*Graphene* untuk meningkatkan kemampuan fotokatalisis guna mendegradasi *Methylene Blue*. Pada penelitian ini dilakukan sintesis komposit CuO/*Graphene*, karakterisasi komposit CuO/*Graphene*, dan pengujian kemampuan fotokatalisis CuO/*Graphene*. dalam sintesis komposit CuO/*Graphene*, *Graphene oxide* didapatkan menggunakan metode modified hummer, lalu *Graphene oxide* di campurkan dengan CuO dalam keadaan diaduk selama 2 jam, setelah itu CuO/GO di reduksi menggunakan microwave (720W) selamat 7 menit untuk menghasilkan komposit CuO/*Graphene*. pada penelitian ini komposit dibagi menjadi 3 jenis yaitu CuO/G-7, CuO/*Graphene*-15, dan CuO/G-30 sesuai dengan persentase *feeding ratio Graphene* terhadap komposit. Penelitian ini dilakukan pengujian *SEM, XRD, FTIR, DRS, Photoluminescence, UV-Vis.*



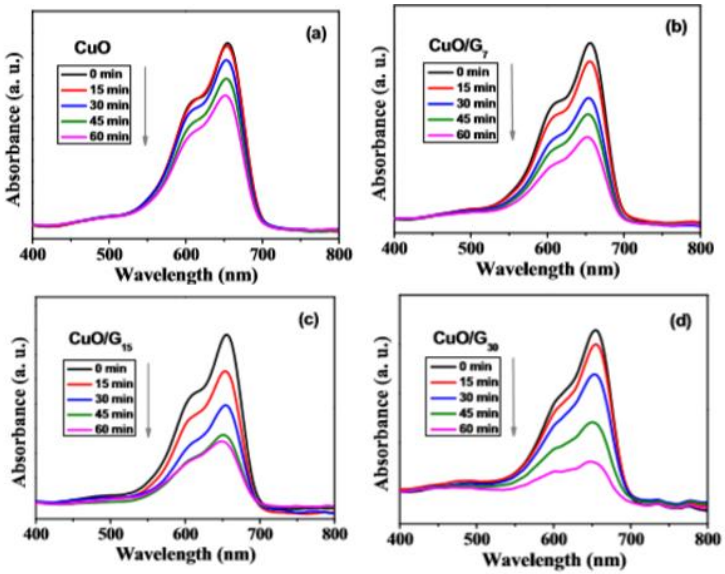
Gambar 4.18 **(**a) XRD GO, CuO, RGO. (b) SEM CuO/G. (c) FTIR *spectra* CuO, CuO/G, GO, rGO (Darvishi, dkk. 2017)

Telah berhasil dilakukan sintesis komposit TiO_2/*Graphene* sesuai dengan Gambar 4.18 dimana pada Gambar 4.18 (A) kristalinitas komposit CuO/*Graphene* ditunjukkan dengan *peak* pada 2Θ = 32.5˚, 35.5˚, 38.7˚, 48.7˚, 58.2˚, 58°, 61.5˚, ~66˚ and 68˚. (B) menunjukkan morfologi permukaan komposit CuO/*Graphene* dimana nanopartikel CuO menutupi lembaran *Graphene*, (C) menunjukkan ikatan kimia atau gugus fungsi komposit CuO/*Graphene* yang mana ikatan OH, C=O, Cu-O, C-O terlihat.



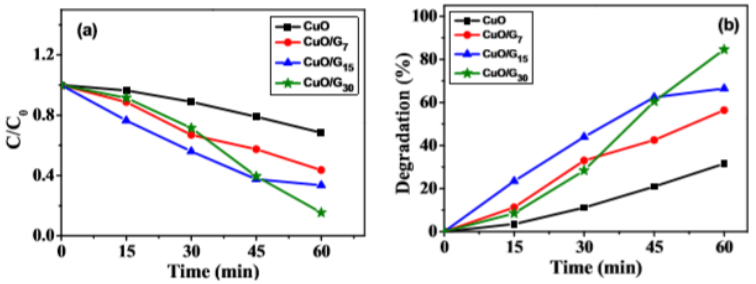
Gambar 4.19 *UV–vis diffuse reflectance spectra* (DRS) CuO dan CuO/G *hybrids* (a), *Tauc plot* of *band gap energy* CuO dan CuO/G *hybrids* (b). (Darvishi, dkk. 2017)

Pada Gambar 4.13 (a) dapat dilihat semikonduktor CuO yang ditambahkan *Graphene* akan membuatnya memiliki intensitas absorbansi yang lebih tinggi dibanding intensitas absorbansi CuO murni. Pada Gambar 4.13 (b) menunjukkan nilai *band gap* dari CuO dan CuO /*Graphene*, dimana nilai *band gap* CuO /*Graphene* sebesar 1.3 eV lebih kecil dibanding nilai *band gap* CuO yaitu sebesar 1.4 eV.



Gambar 4.20 Perubahan UV *spectra* MB dalam waktu 60min penyinaran dengan bantuan CuO dan CuO/G *hybrids*. (Darvishi, dkk. 2017)

Gambar 4.20 menunjukkan perbandingan nilai absorbansi *Methylene Blue* menggunakan CuO /*Graphene* dan CuO murni. Pada Gambar 4.20 (a) nilai absorbansi *Methylene Blue* menggunakan CuO murni pada waktu 0 menit dan 60 menit tidak menunjukkan perbedaan yang signifikan. Sedangkan pada Gambar 4.15 (b-d) menunjukkan dengan adanya *Graphene* pada CuO akan membuat kurva nilai absorbansi semakin rendah seiring berjalannya waktu penyinaran dan terlihat bahwa pada CuO/G30 lah didapatkan nilai absorbansi *Methylene Blue* paling rendah.



Gambar 4.21 *Photodegradation* MB dengan *CuO* dan *CuO/G hybrids catalysis.* (Darvishi, dkk. 2017)

Gambar 4.21 menunjukkan dimana pada waktu 60 menit nilai C/C_0 semakin rendah seiring bertambahnya *Graphene*. Dimana setelah 60 menit penyinaran pada CuO murni memiliki nilai C/C_0 sebesar 0.685 dan pada CuO /*Graphene* memiliki nilai C/C_0 sebesar 0.16.

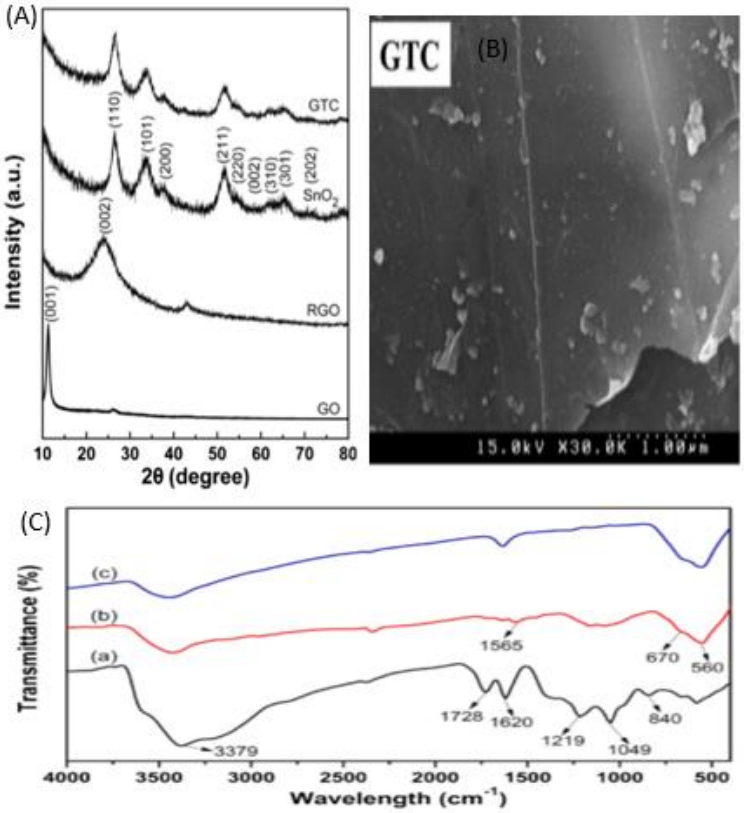
Dengan menggunakan *pseudo-first-order kinetics* nilai K_{app} dapat dicari, nilai K_{app} CuO sebesar 0.0063 dan setelah ditambahkan *Graphene* menjadi sebesar 0.03051 dimana terjadi kenaikan nilai K_{app} sebesar 348% setelah dilakukan penambahan *Graphene*.

Jika C_0 dimisalkan bernilai 100 maka nilai C_t berupa C/C_0 x 100, sehingga persentase degradasi didapatkan, dimana pada menit ke 60 persentase degradasi CuO sebesar 31.48% dengan setelah penambahan *Graphene* menjadi 83.97%.

IV.1.6 SnO_2/*Graphene*

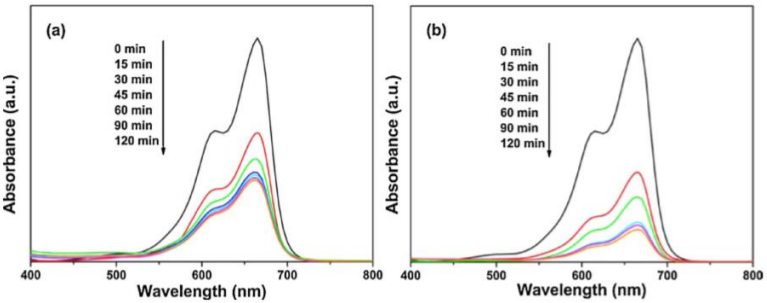
Tang, dkk (2015) telah melakukan penelitian sintesis SnO/*Graphene* untuk meningkatkan kemampuan fotokatalisis guna mendegradasi *Methylene Blue*, pada penelitian ini dilakukan sintesis komposit SnO_2/*Graphene*, karakterisasi komposit SnO_2/*Graphene*, dan pengujian kemampuan fotokatalisis komposit SnO_2/*Graphene*. Dalam sintesis komposit ini, semikonduktor SnO_2 di sintesis menggunakan prekursor tin (iv) *isopropoxide*, lalu untuk sintesis *Graphene* menggunakan metode *Modified Hummer*, dan

selanjutnya untuk sintesis komposit SnO_2/*Graphene* menggunakan metode *hydrothermal*. pada penelitian ini komposit SnO_2/*Graphene* dibagi menjadi 3 komposit SnO_2/*Graphene* dengan perbandingan massa *Graphene* : massa SnO_2 yaitu 1:5(GTC1), 1:10(GTC2), 1:20(GTC3). Penelitian ini dilakukan pengujian *SEM, XRD, FTIR, UV-Vis.*



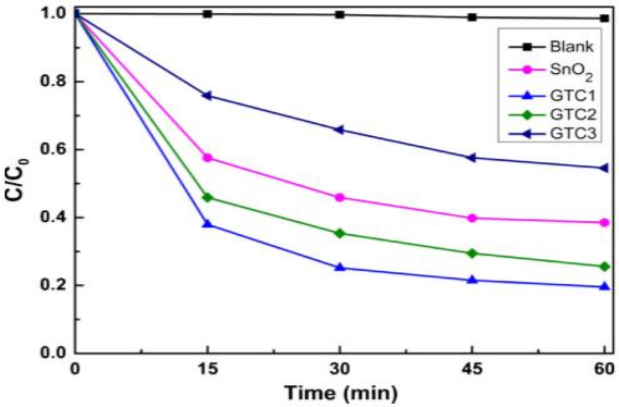
Gambar 4.22 (A) XRD dari GO, RGO, SnO_2, dan GTC. (B) FESEM dari GTC. (C) FTIR *spectra* dari (a) GO, (b) GTC, dan (c) SnO_2. (Tang, dkk 2015)

Telah berhasil dilakukan sintesis komposit SnO_2/*Graphene* sesuai dengan Gambar 4.22 dimana pada Gambar 4.22 (A) menunjukkan kristalinitas komposit SnO_2/*Graphene* dengan adanya *peak* pada 2Θ = 26.6, 33.9, 51.9, and 61.8. (B) menunjukkan morfologi permukaan komposit SnO_2/*Graphene*, terlihat nanopartikel dari SnO_2 tersebar pada lembara *Graphene nanosheet*s. (C) menunjukkan ikatan kimia atau gugus fungsi komposit SnO_2/*Graphene* yang mana ikatan O-H, C=O, C-O, C=C, O-C=O, O-Sn-O terlihat.



Gambar 4.23 *UV–vis absorption spectra* dari larutan *MB* setelah 120 menit *UV irradiation* dengan bantuan (a) SnO_2 and (b) GTC. (Tang, dkk 2015)

Pada Gambar 4.23, kurva nilai *absorbance Methylene Blue* setelah 120 menit penyinaran dengan bantuan GTC lebih rendah rendah dibandingkan kurva nilai *absorbance Methylene Blue* dengan bantuan murni. Hal ini menunjukkan bahwa dengan adanya penambahan *Graphene* maka penurunan kurva *absorbance Methylene Blue* lebih efisien.



Gambar 4.24 Efisiensi *Photocatalytic degradation* dari larutan MB melalui SnO_2, GTC1, GTC2 dan GTC3. (Tang, dkk 2015)

Gambar 4.24 menunjukkan dimana pada waktu 60 menit nilai C/C_0 semakin rendah seiring bertambahnya *Graphene*. Dimana setelah 60 menit penyinaran pada SnO_2 murni memiliki nilai C/C_0 sebesar 0.38 dan pada SnO_2/*Graphene* memiliki nilai C/C_0 sebesar 0.199.

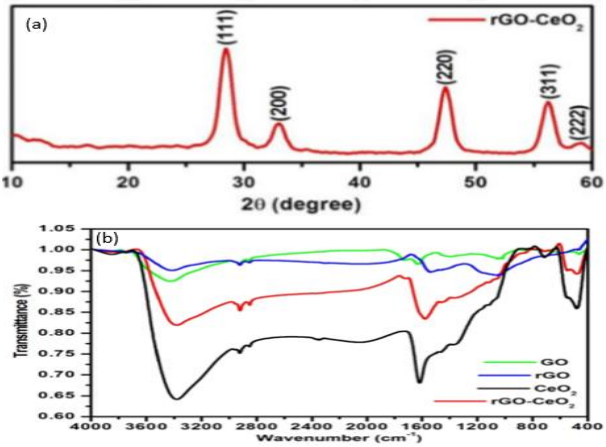
Dengan menggunakan *pseudo-first-order kinetics* nilai K_{app} dapat dicari, nilai K_{app} SnO_2 sebesar 0.01612 dan setelah ditambahkan *Graphene* menjadi sebesar 0.0269 dimana terjadi kenaikan nilai K_{app} sebesar 66.85% setelah dilakukan penambahan *Graphene*.

Jika C_0 dimisalkan bernilai 100 maka nilai C_t berupa C/C_0 x 100, sehingga persentase degradasi didapatkan, dimana pada menit ke 60 persentase degradasi SnO_2 sebesar 62% dengan setelah penambahan *Graphene* menjadi 80.1%.

IV.1.7 CeO_2/*Graphene*

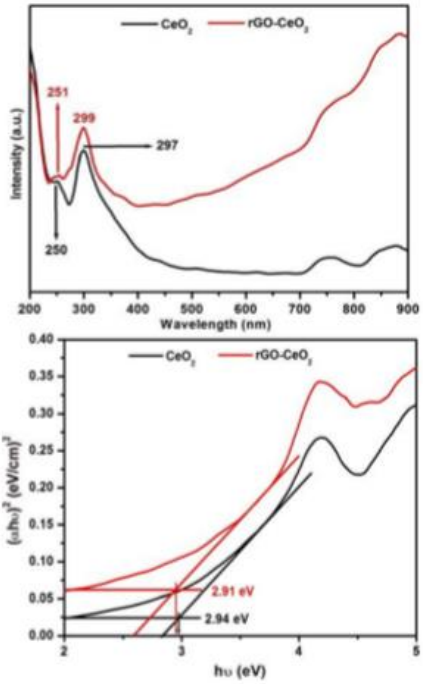
Kumar, dkk (2017) telah melakukan penelitian sintesis CeO_2/*Graphene* untuk meningkatkan kemampuan fotokatalisis guna mendegradasi *Methylene Blue*, pada penelitian ini dilakukan sintesis komposit CeO_2/*Graphene*, karakterisasi komposit

CeO_2/*Graphene*, dan pengujian fotokatalisis untuk degradasi *Methylene Blue*. Dalam sintesis komposit ini, semikonduktor di sintesis menggunakan prekursor $CeCl_3 \cdot 7H_2O$, lalu untuk sintesis *Graphene* menggunakan metode *Modified Hummer*, dan selanjutnya untuk sintesis komposit WO_3/*Graphene* menggunakan metode *hydrothermal*. Penelitian ini dilakukan pengujian *XRD, FTIR, DRS, Photoluminecence, UV-Vis.*



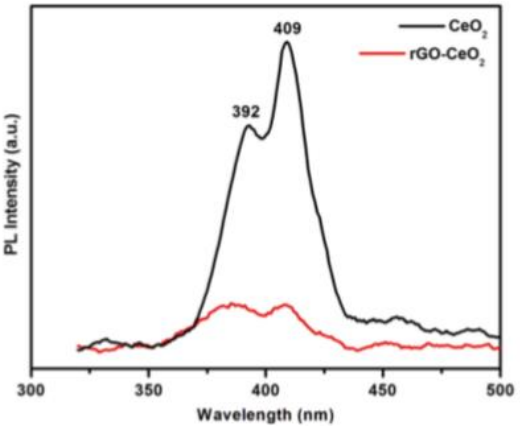
Gambar 4.25 *(a) XRD dari CeO_2/Graphene* nanocomposites. *(b) FTIR* spectra *dari GO, rGO, CeO_2 dan rGO-CeO_2* nanocomposites. (Kumar, dkk. 2017)

komposit CeO_2/*Graphene* berhasil di sintesis sesuai dengan Gambar 4.25 dimana pada Gambar 4.25 (a) menunjukkan kristalinitas komposit CeO_2/*Graphene* dengan *peak* pada 2Θ = 28.36, 33.01, 47.38, 56.21, and 59.14^0. (b) menunjukkan ikatan kimia atau gugus fungsi komposit CeO_2/*Graphene* yang mana ikatan O-H, C-H, C=O, C-O, C=C, Ce-O terlihat.



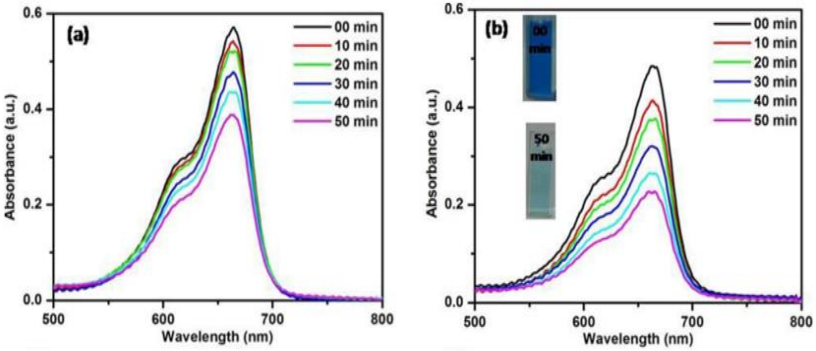
Gambar 4.26 (a) *UV–vis spectra* dari *CeO_2* dan *CeO_2/Graphene nanocomposites* (b) dan *direct band gap measurement* dari *CeO_2* dan *CeO_2/Graphene nanocomposites*. (Kumar, dkk. 2017)

Pada Gambar 4.26 (a) dapat dilihat semikonduktor CeO_2 yang ditambahkan *Graphene* (CeO_2/*Graphene*) akan memiliki intensitas absorbansi yang besar dibandingkan dengan CeO_2 murni. Gambar 4.13 (b) menunjukkan nilai *band gap* dari CeO_2dan CeO_2/*Graphene*, dimana nilai *band gap* CeO_2/*Graphene* sebesar 2.91 eV lebih kecil dibanding nilai *band gap* CeO_2 yaitu sebesar 2.94 eV.



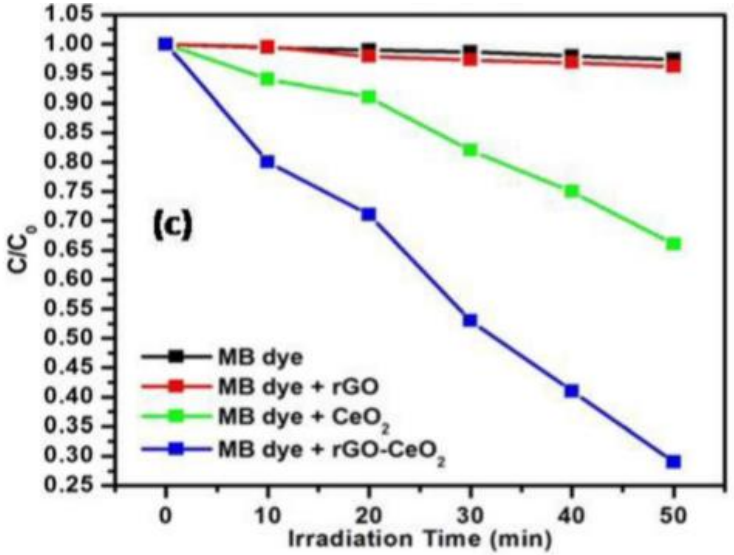
Gambar 4.27 PL *spectra* dari CeO_2 dan *CeO_2/Graphene nanocomposites*. (Kumar, dkk. 2017)

Pada Gambar 4.14 intensitas PL CeO_2/*Graphene* memiliki *peak* yang jauh lebih rendah dibandingkan *peak* dari intensitas PL CeO_2, hal ini menunjukkan penambahan material *Graphene* mampu menurunkan niai dari intensitas PL CeO_2.



Gambar 4.28 (a) *Absorption spectra* dari larutan MB dengan CeO_2 . (b) dan *CeO_2/Graphene nanocomposites* (Kumar, dkk. 2017

Gambar 4.28 menunjukkan grafik nilai dari *absorbance* pada Panjang gelombang 500-800 nm, terlihat bahwa *peak* dari grafik *absorbance* ketika di lakukan penyinaran dari 0 menit hingga 50 menit terjadi penurunan, dengan bantuan CeO_2 murni dan dengan bantuan CeO_2/*Graphene* memiliki perbedaan dimana selama 50 menit penyinaran nilai *absorbance* dengan CeO_2/*Graphene* memiliki penurunan *peak* grafik yang lebih besar dibanding nilai *absorbance* dengan CeO_2 murni.



Gambar 4.29 Efisiensi *Photocatalytic degradation* larutan MB melalui rGO, CeO_2, *CeO_2/Graphene nanocomposites*. (Kumar, dkk. 2017)

Gambar 4.29 menunjukkan pada waktu 50 menit nilai C/C_0 semakin rendah seiring bertambahnya *Graphene*. Dimana setelah 50 menit penyinaran pada CeO_2 murni memiliki nilai C/C_0 sebesar 0.6625 dan pada CeO_2/*Graphene* memiliki nilai C/C_0 sebesar 0.29 dan setelah 60 menit penyinaran pada CeO_2 murni memiliki nilai

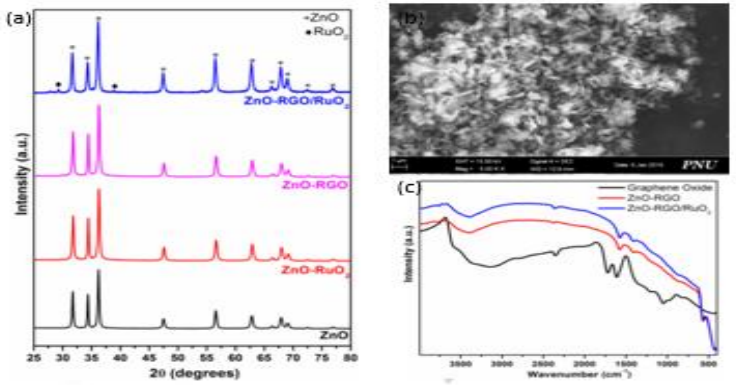
C/C_0 sebesar 0.61 dan pada CeO_2/*Graphene* memiliki nilai C/C_0 sebesar 0.23.

Dengan menggunakan *pseudo-first-order kinetics* nilai K_{app} dapat dicari, nilai K_{app} CeO_2 sebesar 0.0082 dan setelah ditambahkan *Graphene* menjadi sebesar 0.0247 dimana terjadi kenaikan nilai K_{app} sebesar 200.65% setelah dilakukan penambahan *Graphene*.

Jika C_0 dimisalkan bernilai 100 maka nilai C_t berupa C/C_0 x 100, sehingga persentase degradasi didapatkan, dimana pada menit ke 50 persentase degradasi CeO_2 sebesar 33.75% dengan setelah penambahan *Graphene* menjadi 71%, lalu pada menit ke 60 persentase nya sebesar 38.0% dan setelah ditambahkan *Graphene* menjadi sebesar 77.36%.

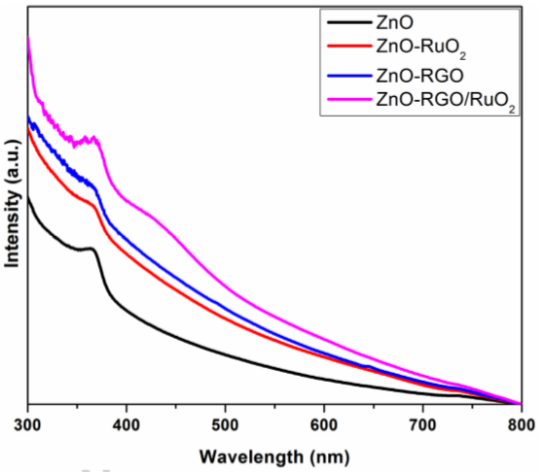
IV.1.8 RuO_2/ZnO - *Graphene*

Reddy, dkk (2015) telah melakukan penelitian sintesis RuO_2/ZnO-*Graphene* untuk meningkatkan kemampuan fotokatalisis guna mendegradasi *Methylene Blue*, pada penelitian ini dilakukan sintesis komposit RuO_2/ZnO-*Graphene* , karakterisasi komposit RuO_2/ZnO-*Graphene*, dan pengujian fotokatalisis untuk degradasi *Methylene Blue*. Dalam sintesis komposit ini, semikonduktor RuO_2 di sintesis menggunakan prekursor $RuCl_3$, semikonduktor ZnO di sintesis menggunakan prekursor $Zn(CH_3COO)_2 \cdot H_2O$, lalu untuk sintesis *Graphene* menggunakan metode *Modified Hummer*, dan selanjutnya untuk sintesis komposit WO_3/*Graphene* menggunakan metode *hydrothermal*. Dalam penelitian ini dilakukan pengujian *SEM, XRD, FTIR, DRS, Photoluminecence, UV-Vis.*



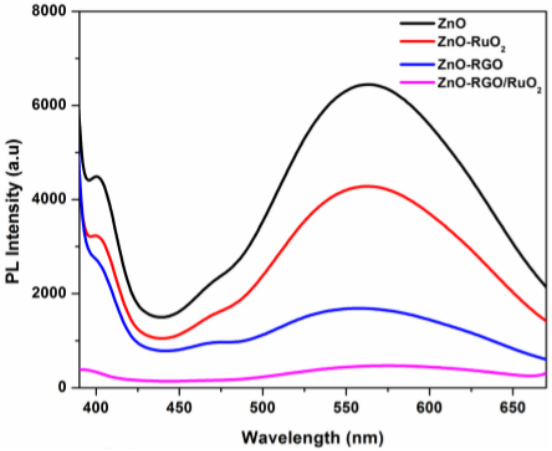
Gambar 4.30 (a) XRD ZnO, ZnO-RuO2, ZnO-RGO dan RuO_2/ZnO-*Graphene nanocomposites*.. (b) FESEM dari RuO_2/ZnO-*Graphene*. (c) FT-IR *spectra* dari GO, ZnO-RGO dan RuO_2/ZnO-*Graphene nanocomposites*. (Reddy, dkk. 2015).

Komposit RuO_2/ZnO-*Graphene* berhasil di sintesis sesuai dengan Gambar 4.30 dimana pada Gambar 4.30 (a) menunjukkan kristalinitas komposit RuO_2/ZnO-*Graphene*. (b) menunjukkan morfologi permukaan komposit RuO_2/ZnO-*Graphene*, (C) menunjukkan ikatan kimia atau gugus fungsi komposit RuO_2/ZnO-*Graphene* yang mana ikatan OH, C=O, C=C, C-O terlihat.



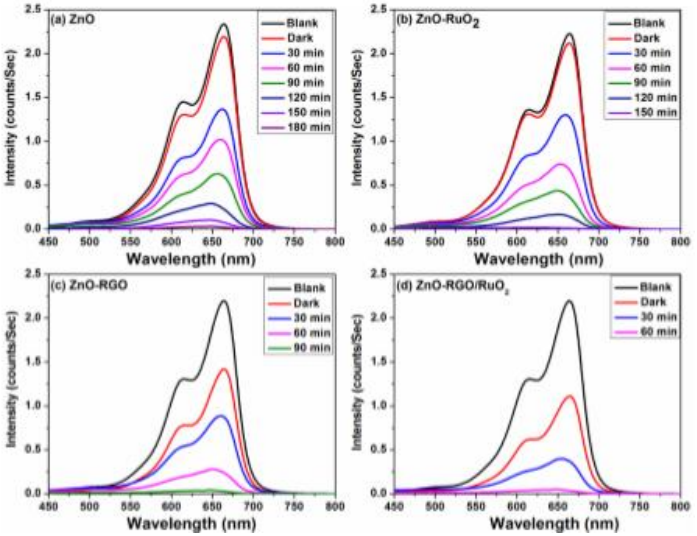
Gambar 4.31 *Optical absorption spectra* dari ZnO, ZnO-RuO_2, ZnO-RGO dan RuO_2/ZnO-*Graphene nanocomposites*. (Reddy, dkk. 2015)

Pada Gambar 4.31 terdapat grafik intensitas absorbansi ZnO, ZnO-RuO_2, ZnO-rGO RuO_2/ZnO-*Graphene* pada Panjang gelombang 300 – 800. Terlihat bahwa dengan adanya penambahan rGO dan RuO_2 kurva intensitas ZnO semakin tinggi, dan intensitas absorbansi paling tinggi dimiliki oleh RuO_2/ZnO-*Graphene*, melalui grafik ini juga dengan menggunakan *Tauc equation*, akan mendapatkan nilai dari *band gap* dimana *band gap* ZnO, ZnO-RGO, ZnO-RuO_2 dan RuO_2/ZnO-*Graphene* berturut turut adalah 3.39, 3.37, 3.35 and 3.35 eV



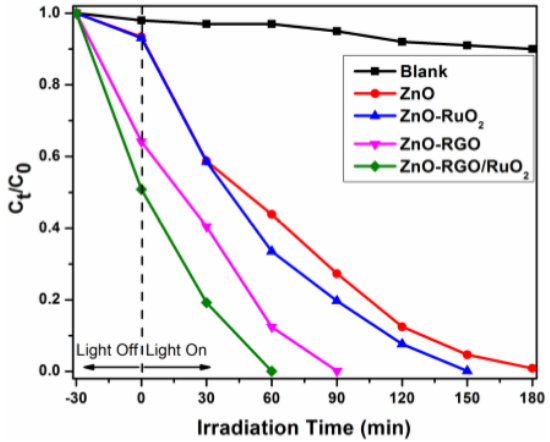
Gambar 4.32 *Emission spectra* dari ZnO, ZnO-RuO2, ZnO-RGO dan RuO_2/ZnO-*Graphene nanocomposites*. (Reddy, dkk. 2015)

Gambar 4.32 menunjukkan perbedaan intensitas PL ZnO, ZnO-RuO_2, ZnO-RGO and RuO_2/ZnO-*Graphene nanocomposites* dimana dengan adanya penambahan rGO atau RuO_2 akan menurunkan intensitas PL pada ZnO, dari gambar dapat dilihat bahwa penambahan rGO mampu lebih menurunkan kurva intensitas PL dibandingkan dengan penambahan RuO_2. Dengan adanya penambahan rGO dan RuO_2 pada ZnO hingga menjadi komposit RuO_2/ZnO-*Graphene* ternyata memiliki kurva intensitas PL paling rendah dibandingkan dengan ZnO murni, ZnO/RuO_2, dan ZnO/rGO.



Gambar 4.33 Perubahan UV-VIS *absorption spectra* dari larutan MB dengan bantuan ZnO, ZnO-RuO_2, ZnO-RGO dan RuO_2/ZnO-*Graphene nanocomposites*. (Reddy, dkk. 2015)

Gambar 4.33 menunjukkan grafik intensitas absorbansi *Methylene Blue* pada panjang gelombang 450-800nm dan memiliki *peak* pada 664 nm. dapat dilihat pada kurva untuk ZnO murni, memerlukan waktu 180 menit agar nilai intensitas absorbansinya mendekati nol, selanjutnya untuk ZnO/RuO_2 memerlukan waktu 150 menit, ZnO/rGO memerlukan waktu 90 menit, dan untuk RuO_2/ZnO-*Graphene* memiliki waktu tercepat yaitu hanya memerlukan waktu 60 menit untuk kurva intensitas absorbansi mendekati nol.



Gambar 4.34 Efisiensi waktu *photocatalytic* (C/C_0) dari ZnO, ZnO-RuO_2, ZnO-RGO dan RuO_2/ZnO-*Graphene nanocomposites*. (Reddy, dkk. 2015)

Pada Gambar 4.34 menunjukkan dimana pada waktu 60 menit nilai C/C_0 semakin rendah seiring bertambahnya *Graphene*. Dimana setelah 60 menit penyinaran pada RuO_2/ZnO memiliki nilai C/C_0 sebesar 0.32 dan pada RuO_2/ZnO-*Graphene* memiliki nilai C/C_0 sebesar 0.000009.

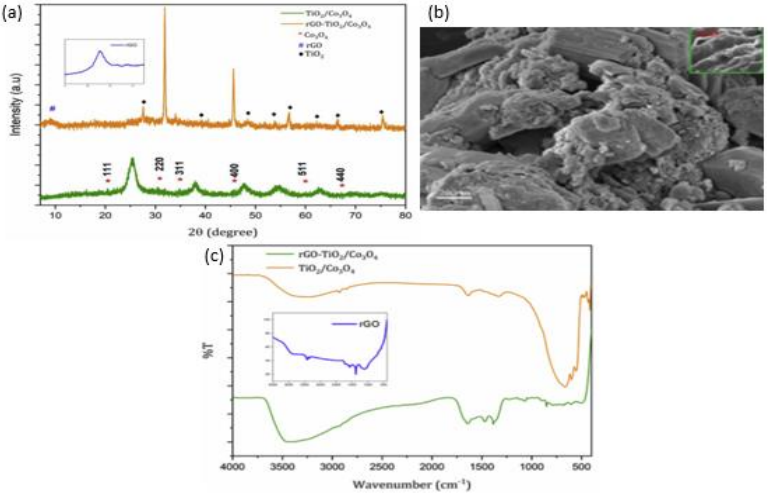
Dengan menggunakan *pseudo-first-order kinetics* nilai K_{app} dapat dicari, nilai K_{app} RuO_2/ZnO sebesar 0.0189 dan setelah ditambahkan *Graphene* menjadi sebesar 0.1936 dimana terjadi kenaikan nilai K_{app} sebesar 919% setelah dilakukan penambahan *Graphene*.

Jika C_0 dimisalkan bernilai 100 maka nilai C_t berupa C/C_0 x 100, sehingga persentase degradasi didapatkan, dimana pada menit ke 60 persentase degradasi RuO_2/ZnO sebesar 68% dengan setelah penambahan *Graphene* menjadi 100%.

IV.1.9 TiO_2 /*Graphene*/Co_3O_4

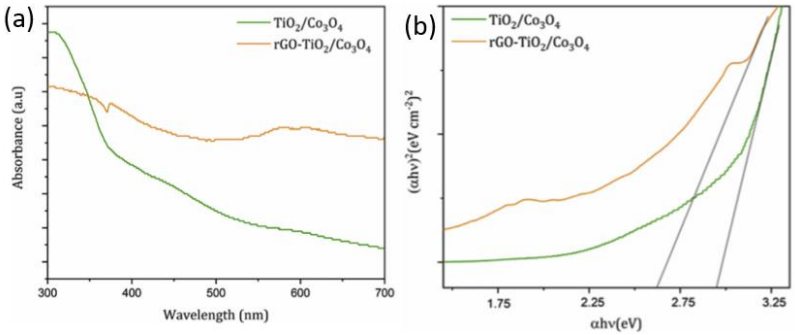
Ranjith, dkk (2019) telah melakukan penelitian sintesis Co_3O_4/TiO_2-*Graphene* untuk meningkatkan kemampuan

fotokatalisis untuk mendegradasi *Methylene Blue*, pada penelitian ini dilakukan sintesis komposit Co_3O_4/TiO_2-*Graphene*, karakterisasi komposit Co_3O_4/TiO_2-*Graphene*, dan pengujian fotokatalisis untuk degradasi *Methylene Blue*. Dalam sintesis komposit ini, semikonduktor TiO_2 di sintesis menggunakan prekursor *Titanium Isopropoxide* (TTIP), semikonduktor Co_3O_4 di sintesis menggunakan prekursor *cobalt hexanitrate*, lalu untuk sintesis *Graphene* menggunakan metode *Modified Hummer* lalu di reduksi oleh *Shuteria involucrata leaf extract*, dan selanjutnya untuk sintesis komposit Co_3O_4/TiO_2-*Graphene* menggunakan metode *Green synthesis*. Penelitian ini dilakukan pengujian *SEM, XRD, FTIR, DRS, Photoluminecence, UV-Vis.*



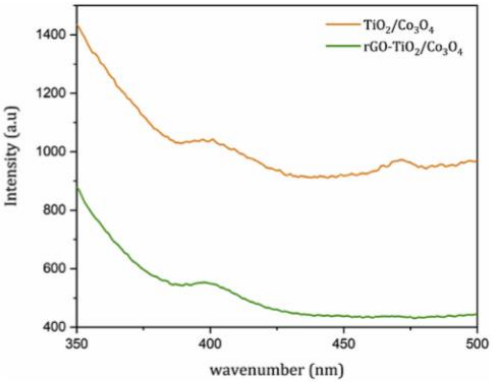
Gambar 4.35 (a) XRD dari rGO, TiO_2/Co_3O_4 dan Co_3O_4/TiO_2-*Graphene nanocomposites.* (b) SEM Co_3O_4/TiO_2-*Graphene nanocomposites.* (c) FTIR *spectra* dari rGO, TiO2/Co3O4 dan Co_3O_4/TiO_2-*Graphene nanocomposites.* (Ranjith, dkk. 2019)

Komposit Co_3O_4/TiO_2-*Graphene* berhasil disintesis sesuai dengan Gambar 4.35 dimana pada Gambar 4.35 (a) menunjukkan kristalinitas komposit Co_3O_4/TiO_2-*Graphene* . (b) menunjukkan morfologi permukaan komposit Co_3O_4/TiO_2-*Graphene* dimana nanopartikel TiO_2 dan Co_3O_4 menutupi lembaran *Graphene*, (C) menunjukkan ikatan kimia atau gugus fungsi komposit Co_3O_4/TiO_2-*Graphene* yang mana ikatan OH, C=O, C=C, C-O, Ti-O-Ti, Co^{3+}-O, Co^{2+}-O terlihat.



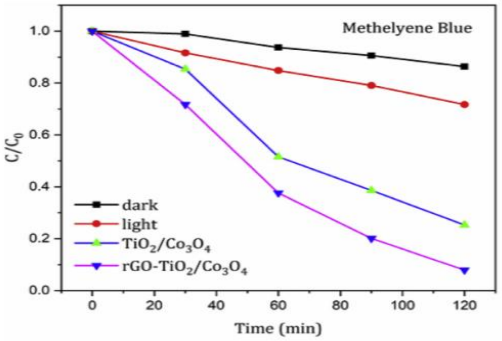
Gambar 4.36 (a) *UV–Vis diffuse reflectance* spectra dari TiO_2/Co_3O_4 dan Co_3O_4/TiO_2-*Graphene nanocomposit.* (b) *Band gap* TiO_2/Co_3O_4 dan Co_3O_4/TiO_2-*Graphene nanocomposite.* (Ranjith, dkk. 2019)

Pada Gambar 4.36 (a) terlihat bahwa absorbansi nanokomposit Co_3O_4/TiO_2-*Graphene* meningkat di wilayah *Visible light* dibandingkan dengan komposit TiO_2/Co_3O_4. Ini disebabkan karena adanya keberadaan *Graphene* yang mampu menaikkan kurva DRS TiO_2/Co_3O_4. Lalu Gambar 4.36 (b) menunjukkan nilai dari *band gap* dari TiO_2/Co_3O_4 dan Co_3O_4/TiO_2-*Graphene* dimana terjadi penurunan *band gap* dengan adanya penambahan *Graphene* dari 2.86 eV (TiO_2/Co_3O_4) menjadi 2.74 eV (Co_3O_4/TiO_2-*Graphene*).



Gambar 4.37 *Photoluminescence* dari TiO_2/Co_3O_4 Co_3O_4/TiO_2-*Graphene nanocomposite*. (Ranjith, dkk. 2019)

Gambar 4.37 menunjukkan grafik dari intensitas PL pada panjang gelombang 350 – 500 nm, terlihat bahwa dengan adanya keberadaan *Graphene* kurva intensitas PL mengalami penurunan yang cukup signifikan



Gambar 4.38 Degradasi MB dengan bantuan Co_3O_4/TiO_2-*Graphene nanocomposite* dibawah *visible light irradiation.* (Ranjith, dkk. 2019).

Gambar 4.38 menunjukkan dimana pada waktu 120 menit nilai C/C_0 semakin rendah seiring bertambahnya *Graphene*. Dimana setelah 60 menit penyinaran pada TiO_2/Co_3O_4 memiliki nilai C/C_0 sebesar 0.51 dan pada Co_3O_4/TiO_2-*Graphene* memiliki nilai C/C_0 sebesar 0.38 dan setelah 120 menit penyinaran pada TiO_2/Co_3O_4 memiliki nilai C/C_0 sebesar 0.26 dan pada TiO_2/Co_3O_4 /*Graphene* memiliki nilai C/C_0 sebesar 0.08.

Dengan menggunakan *pseudo-first-order kinetics* nilai K_{app} dapat dicari, nilai K_{app} TiO_2/Co_3O_4 sebesar 0.0112 dan setelah ditambahkan *Graphene* menjadi sebesar 0.021 dimana terjadi kenaikan nilai K_{app} sebesar 87.5% setelah dilakukan penambahan *Graphene*.

Jika C_0 dimisalkan bernilai 100 maka nilai C_t berupa C/C_0 x 100, sehingga persentase degradasi didapatkan, dimana pada menit ke 60 persentase degradasi TiO_2/Co_3O_4 sebesar 49% dengan setelah penambahan *Graphene* menjadi 62%, lalu pada menit ke 120 persentase nya sebesar 74% dan setelah ditambahkan *Graphene* menjadi sebesar 92%.

IV.2 Pembahasan

Pada review jurnal ini dilakukan pembahasan dengan ruang lingkup pembahasan jurnal seperti berikut

IV.2.1 *Light Harvesting*

Dalam fotokatalisis untuk degradasi *Methylene Blue* diperlukan adanya semikonduktor yang memiliki sifat *light harvesting* yang bagus, yaitu sifat yang mampu menyerap cahaya dan tidak memantulkannya, di karenakan untuk terjadinya eksitasi elektron dari pita valensi ke pita konduksi diperlukan adanya energi foton yang sama atau lebih besar dari *band gap* energi.

Eksitasi elektron sendiri merupakan hal yang utama dalam fotokatalisis karena dengan adanya eksitasi elektron, *hole* yang mampu menghasilkan ·OH atau radikal hydroxyl yang nantinya ·OH lah yang berperan penting dalam pendegradasian *Methylene Blue*. Sehingga jika di urutkan dengan pentingnya keberadaan ·OH maka sangat penting energi foton yang masuk ke semikonduktor

agar terjadinya eksitasi elektron yang mana kemampuan *light harvesting* semikonduktor sangat diperlukan karena mampu meng efisiensikan energi foton yang masuk ketika proses fotokatalisis berlansung.

Dalam mengukur kemampuan *light harvesting* semikonduktor maka pada pengujian UV-Vis dengan adanya grafik yang menunjukkan kurva intensitas *absorbance* pada Panjang gelombang, yang mana jika kurva intensitas *absorbance* tersebut tinggi maka hal tersebut menunjukkan bahwa semikonduktor tersebut memiliki kemampuan *light harvesting* yang bagus.

Pada tahun 2015 Reddy, dkk melakukan penelitian mengenai fotokatalisis RuO_2/ZnO-*Graphene*, dimana terdapat terdapat kurva intensitas absorbansi dari semikonduktor ZnO, dan nanokomposit ZnO/RuO_2, ZnO/rGO dan RuO_2/ZnO-*Graphene* pada Panjang gelombang 300-800 nm (Gambar 4.31). Pada penelitian tersebut membandingkan kurva intensitas absorbansi dari semikonduktor ZnO, dan nanokomposit ZnO/RuO_2, ZnO/rGO dan RuO_2/ZnO-*Graphene*, dimana pada grafik nya menunjukkan RuO_2/ZnO-*Graphene* memiliki kurva paling tinggi disusul dengan ZnO/rGO lalu ZnO/RuO_2 dan kurva paling rendah yaitu ZnO. Hal ini menujukkan ZnO/rGO memiliki kemampuan *light harvesting* lebih bagus dibanding dengan ZnO/RuO_2, namun RuO_2/ZnO-*Graphene* memiliki kemampuan *light harvesting* yang lebih bagus lagi. Dari data tersebut dapat dikatakan bahwa dengan adanya penambahan *Graphene* mampu meningkatkan kemampuan *light harvesting* dari ZnO/RuO_2.

Pada penelitian Gan, dkk tahun 2016 terdapat DRS WO_3 pada panjang gelombang 300 – 800 nm (Gambar 4.10). pada penitiannya Gan, dkk meneliti fungsi penambahan *Graphene* dengan persentase masa 1%, 4%, 7%, dan 10% pada komposit WO_3/*Graphene*, dimana ternyata pada kurva DRS menghasilkan data bahwa dengan semakin besar nya penambahan *Graphene* maka semakin meningkat kurva DRS tersebut di bawah sinar tampak. Yang menunjukkan bahwa kemampuan *light harvesting*

dari WO_3/*Graphene* lebih bagus dibandingkan kemampuan *light harvesting* WO_3 murni, dengan penjelasan semakin banyak *Graphene* yang terkandung hingga 10% pada nanokomposit maka semakin bagus pula sifat *light harvesting* dari WO_3.

Tahun berikutnya 2017, Motahareh, dkk melakukan penelitian fotokatalitik dimana pada penelitiannya didapatkan kurva DRS semikonduktor CuO pada panjang gelombang 600-1000 nm (Gambar 4.19 a). pada penilitian tersebut meneliti fungsi penambahan *Graphene* pada CuO dengan variasi massa *Graphene* sebesar 7%, 15%, dan 30% pada nanokomposit CuO/*Graphene*, dimana ternyata pada grafik DRS nya menghasilkan data bahwa kurva CuO/G7 memiliki kurva intesitas absorbansi paling tinggi dibandingkan CuO/G15, CuO/G30 dan CuO murni. Dengan adanya keberadaan *Graphene* pada CuO mampu meningkatkan kemampuan *light harvesting* CuO, namun jika kadar *Graphene* yang ditambahkan terlalu banyak (15% dan 30%) tetap meningkatkan kemampuan *light harvesting* CuO namun tidak se optimal dengan penambahan 7% *Graphene* pada nanokomposit CuO/*Graphene* dikarenakan dengan keberadaan *Graphene* yang berlebihan cenderung menutupi atau menghambat kontak antara CuO dan *light irradiation*.

Pada tahun yang sama 2017, Kumar,dkk melakukan penelitian dan memiliki kurva intensitas absorbansi semikonduktor CeO_2 pada panjang gelombang 200-900 nm (Gambar 4.26 a). Pada penelitian tersebut dibandingkan kurva intensitas absorbansi CeO_2 dengan CeO_2/*Graphene*, dimana pada grafik tersebut menunjukkan bahwa kurva intensitas absorbansi CeO_2/*Graphene* lebih tinggi dibandingkan kurva CeO_2 dimulai pada panjang gelombang 250 nm. Hal tersebut menunjukkan dibawah sinar tampak, nanokomposit CeO_2/*Graphene* memliki kemampuan *light harvesting* yang lebih baik dibandingkan CeO_2, sehingga dapat dikatakan dengan adanya penambahan *Graphene* pada CeO_2 mampu meningkatkan kemampuan *light harvesting* CeO_2.

Pada tahun 2018 Pada penitian Aawani, dkk kurva DRS nya menunjukkan kurva DRS dari semikonduktor V_2O_5 pada panjang

gelombang 400 – 800 nm (Gambar 4.13 a). Pada gambar tersebut meneliti perbedaan kurva DRS V_2O_5 murni dengan kurva DRS V_2O_5/*Graphene*, dimana ternyata dengan adanya keberadaan *Graphene* pada V_2O_5 menunjukkan nanokomposit V_2O_5/*Graphene* memilki kemampuan *light harvesting* lebih bagus dibanding kurva V_2O_5 murni yang artinya pada semikonduktor V_2O_5 dengan adanya penambahan *Graphene*, mampu meningkatkan pesat kemampuan *light harvesting* dari V_2O_5 di bawah sinar tampak.

Pada tahun 2019 Nejma, dkk melakukan penelitian pada TiO_2/*Graphene* dimana pada grafik UV-Vis DRS nya (Gambar 4.2) menunjukkan dengan adanya penambahan *Graphene* pada TiO_2/*Graphene* maka kurva *absorbance* dengan panjang gelombang 370 – 800 nm pun semakin tinggi yang mana artinya kemampuan light harvesting semakin meningkat seiring dengan penambahan *Graphene* dibawah penyinaran sinar tampak.

Pada penelitian Ranjith, dkk tahun 2019 terdapat kurva DRS dari nanokomposit Co_3O_4/TiO_2-*Graphene* pada panjang gelombang 300 – 700 nm (Gambar 4.36 a). pada penelitian tersebut dibandingkan kurva DRS dari Co_3O_4/TiO_2-*Graphene* dengan kurva DRS dari TiO_2/Co_3O_4, dimana pada grafik menunjukkan kurva Co_3O_4/TiO_2-*Graphene* lebih tinggi dibandingkan kurva DRS TiO_2/Co_3O_4 pada panjang gelombang diatas 380nm. Sehingga dapat dikatakan di bawah sinar tampak Co_3O_4/TiO_2-*Graphene* memiliki kemampuan *light harvesting* lebih bagus dibanding TiO_2/Co_3O_4 yang artinya dengan adanya penambahan *Graphene* pada TiO_2/Co_3O_4 mampu meningkatkan kemampuan *light harvesting* dari TiO_2/Co_3O_4 dibawah sinar tampak.

Dari penelitian penelitian tersebut kurva DRS dari semikonduktor WO_3, V_2O_5, CuO, CeO_2, RuO_2/ZnO, Co_3O_4/TiO_2 dibandingkan dengan adanya penambahan *Graphene* pada masing masing semikonduktor dan nanokomposit, dari semua semikonduktor dan nanokomposit tersebut menunjukkan dengan adanya penambahan *Graphene* pada masing masing semikonduktor dan nanokomposit, membuat semikonduktor dan nanokomposit memiliki kemampuan *light harvesting* yang jauh

lebih bagus dibandingkan dengan WO_3, V_2O_5, CuO, CeO_2, RuO_2/ZnO, Co_3O_4/TiO_2 murni tanpa penambahan *Graphene*, sehingga dapat dikatakan *Graphene* mampu meningkatkan kemampuan *light harvesting* semikonduktor pada proses fotokatalisis yang dilakukan untuk degradasi *Methylene Blue*.

IV.2.2 *Band Gap*

Dalam proses fotokatalisis keberadaan semikonduktor dengan *band gap* yang kecil sangatlah penting dikarenakan untuk terjadinya eksitasi elektron dari vita valensi ke pita konduksi dan meninggalkan *hole* pada valensi, diperlukan energi foton yang sama atau lebih besar dibanding *band gap energi* sehingga jika semikonduktor memiliki *band gap energi* yang kecil, akan mempermudah terjadinya eksitasi elektron dan proses fotokatalisis.

Pada tahun 2013 Ahmad, dkk melakukan penelitian dengan membandingkan kemampuan fotokatalisi ZnO dengan nanokomposit ZnO/*Graphene* (Gambar 4.5) Didapatkan hasil nilai *band gap* ZnO dan nanokomposit ZnO/*Graphene*, dimana *band gap* energi dari ZnO murni yaitu sebesar 3.25 eV, dan *band gap energi* dari nanokomposit ZnO/*Graphene* yaitu sebesar 2.9 eV, terjadi penurunan *band gap energi* sebesar 9.28%. Sehingga dapat dikatakan bahwa dengan adanya penambahan *Graphene* pada ZnO mampu menurunkan *band gap energi* dari ZnO.

Tahun 2017 Darvishi, dkk melakukan penelitian terhadap sifat fotokatalitik semikonduktor CuO untuk degradasi *Methylene Blue* dengan ada nya penambahan *Graphene* pada semikonduktor CuO tersebut (Gambar 4.19 b). Didapatkan hasil bahwa *band gap energi* dari CuO sebesar 1.4 eV dan *band gap energi* dari CuO/*Graphene* sebesar 1.3 eV, terjadi penurunan *band gap energi* sebesar 7.14% dari *band gap energi* CuO murni. Sehingga dapat dikatakan dengan adanya penambahan *Graphene* pada CuO mampu menurunkan *band gap energi* dari CuO.

Pada tahun yang sama tahun 2017 Kumar, dkk melakukan penelitian menggunakan semikonduktor CeO_2 dan CeO_2/*Graphene* (Gambar 4.26 b). Didapatkan hasil nilai *band gap* dari CeO_2 murni

sebesar 2.94eV, dan *band gap energi* CeO_2/*Graphene* sebesar 2.91eV sehingga dapat dikatakan dengan adanya penambahan *Graphene* pada CeO_2 maka mampu menurunkan *band gap energi* dari CeO_2.

Pada tahun berikutnya tahun 2018 Aawani, dkk melakukan penelitian mengenai sifat fotokatalitik V_2O_5 jika di lakukan penambahan *Graphene* (Gambar 4.13 b). Pada penilitiannya didapatkan hasil *band gap energi* V_2O_5 yaitu sebesar 2.26eVdan *band gap energi* dari V_2O_5/*Graphene* sebesar 1.6eV, terjadi penurunan *band gap energi* sebesar 29% dari *band gap energi* V_2O_5. Hal ini menunjukkan bahwa dengan adanya penambahan *Graphene* terhadap V_2O_5 mampu menurunkan nilai *band gap* dari V_2O_5.

Pada tahun 2019 Nejma, dkk melakukan penelitian mengenai penambahan *Graphene* terhadap semikonduktor TiO_2 fase anatase. Pada penelitian tersebut didapatkan hasil *band gap energi* dari TiO_2 sebesar 3.29eV dan *band gap energi* dari TiO_2/*Graphene*(8%) sebesar 3.21 eV dimana terjadi penurunan sebesar 2.4% dari *band gap energi* TiO_2. Hal ini menunjukkan bahwa dengan adanya penambahan *Graphene* terhadap sifat fotokatalitik TiO_2 maka mampu menurunkan *band gap energi* TiO_2.

Selanjutnya pada tahun yang sama tahun 2019 semikonduktor TiO_2 di komposit kan dengan Co_3O_4 dan *Graphene* menjadi nanokomposit Co3O4/TiO2-*Graphene* melalui penelitian Ranjith, dkk (Gambar 4.36 b). Didapatkan hasil *band gap energi* dari TiO_2/Co_3O_4 sebesar 2.86 eV dan *band gap energi* dari Co_3O_4/TiO_2-*Graphene* sebesar 2.74 eV dimana terjadi penurunan sebesar 4% dari *band gap* TiO_2/Co_3O_4. Hal ini menunjukkan bahwa dengan adanya penambahan *Graphene* terhadap sifat fotokatalitik TiO_2/Co_3O_4 maka mampu menurunkan *band gap energi* TiO_2/Co_3O_4.

Tabel 4. 2 Perbandingan *band gap* semikonduktor tanpa *Graphene* dan dengan penambahan *Graphene*

Semikonduktor	*Band gap* (eV)		Hasil	referensi
	Tanpa *Graphene*	Dengan penambahan *Graphene*		
ZnO	3.25	2.9	Lebih sempit 9.28%	Ahmad, dkk (2013)
CuO	1.4	1.3	Lebih sempit 7.14%	Darvishi, dkk (2017)
CeO_2	2.94	2.91	Lebih sempit 1%	Kumar, dkk (2017)
V_2O_5	2.26	1.6	Lebih sempit 29%	Aawani, dkk (2018)
TiO_2	3.29	3.21	Lebih sempit 2.4%	Nejma, dkk (2019)
TiO_2/Co_3O_4	2.86	2.74	Lebih sempit 4%	Ranjith, dkk (2019)

Dari penelitian-penelitian tersebut *band gap energi* dari semikonduktor ZnO, CuO, CeO_2, V_2O_5, TiO_2, TiO_2/Co_3O_4 dibandingkan dengan *band gap energi* dari semikonduktor tersebut yang telah di lakukan penambahan *Graphene* (tabel 4.1). didapatkan hasil dimana semua semikonduktor yang telah dilakukan penambahan *Graphene* memiliki *band gap* yang lebih sempit dibanding semikonduktor tanpa penambahan *Graphene*. sehingga menunjukkan dengan adanya penambahan *Graphene*

pada semikonduktor mampu mempersempit *band gap* dari semikonduktor tersebut, hal ini didukung dengan fakta *Graphene* memiliki *band gap energi* yang sangat sempit sehingga jika semikonduktor di kompositkan dengan *Graphene* mampu membuat *band gap energi* pada semikonduktor menjadi lebih sempit. Yang mana dengan sempit nya *band gap* energi pada semikonduktor, sangat berguna dalam proses fotokatalisis untuk degradasi *Methylene Blue*.

IV.2.3 Recombination Rate

Dalam proses fotokatalisis untuk degradasi *Methylene Blue* terjadi eksitasi elektron yaitu perpindahan elektron dari pita valensi ke pita konduksi dan meninggalkan *hole* pada pita valensi, *hole* tersebut ketika bereaksi dengan OH^- akan menghasilkan hydroxyl radical (·OH) dan elektron pada pita konduksi akan bereaksi dengan O_2 menghasilkan Oxygen peroxide radical ($\cdot O_2^-$). Senyawa ·OH dan $\cdot O_2^-$ ini lah yang bertanggung jawab dalam mendegradasi *Methylene Blue*, ketika semakin banyak senyawa ·OH dan $\cdot O_2^-$ yang terbentuk akan semakin meningkatkan degradasi terhadap *Methylene Blue* maka diperlukan juga *hole* dan elektron yang banyak. Dalam hal ini rekombinasi elektron menjadi salah satu penghambatnya, karena rekombinasi elektron merupakan gejala elektron Kembali ke pita valensi dan bereaksi kembali dengan *hole*, sehingga jumlah *hole* pada pita valensi menjadi sedikit. Untuk mengukur *recombination rate* suatu semikonduktor pada proses fotokatalisis maka digunakan grafik kurva *Photoluminescence spectra* (PL) yang jika semakin rendah kurva maka semakin rendah *Recombination Rate* sehingga semakin efisien proses fotokatalisis tersebut.

Pada penelitian Ahmad, dkk tahun 2013 mengenai semikonduktor ZnO dan penambahan *Graphene* terhadap ZnO dengan variasi penambahan *Graphene* 1% (ZG-1), 2% (ZG-2), 5% (ZG-3), 10%(ZG-4), 20% (ZG-5) dan didapatkan kurva PL pada ZnO, ZG-1, ZG-2, ZG-3, ZG-4, ZG-5 (Gambar 4.6) dengan hasil kurva ZnO paling tinggi dan menurun seiring bertambah besar

massa *Graphene* sampai ZG-4, pada ZG-5 mengalami sedikit kenaikan kurva PL dibanding ZG-4, hal ini disebabkan dengan terlalu banyaknya *Graphene* yang ditambahkan sehingga *Graphene* menjadi semacam *recombination center* dibanding menyediakan jalur pada elektron. Namun kurva ZG-5 berada lebih rendah dibanding ZnO, ZG-1, ZG-2, dan ZG-3 yang mana menunjukkan bahwa dengan ada nya penambahan *Graphene* mampu menurunkan tingkat rekimbinasi pada ZnO, dengan semakin bertambahnya *Graphene* (optimum pada 10%) maka semakin menurun *recombination rate* pada ZnO.

Pada tahun 2015, 2 tahun setelah penelitian ZnO oleh Ahmad, dkk. Reddy, dkk melakukan penelitian mengenai pengaruh penambahan *Graphene* pada RuO_2/ZnO dan memperoleh kurva PL RuO_2/ZnO-*Graphene* (Gambar 4.32). Didapatkan hasil dimana *recombination rate* RuO_2/ZnO-*Graphene* lebih rendah dibandingkan dengan *recombination rate* ZnO dan RuO_2/ZnO. Hal ini menunjukkan dengan adanya penambahan *Graphene* pada RuO_2/ZnO maka mampu menurunkan *recombination rate* pada ZnO dan RuO_2/ZnO.

Pada tahun berikutnya tahun 2016 Gan, dkk melakukan penelitian mengenai kurva PL WO_3 dan WO_3/*Graphene* (Gambar 4.10 b). Didapatkan hasil kurva PL dari WO_3, kurva PL dari WO_3 dengan penambahan *Graphene*, yang mana semakin bertambah nya jumlah *Graphene* pada WO_3 maka semakin rendah pula *recombination rate*nya hingga pada penambahan *Graphene* 10% memiliki *recombination rate* yang sangat rendah, hal ini menunjukkan *Graphene* yang ditambahkan pada WO_3 mampu menurunkan *recombination rate* pada WO_3.

Tahun 2017 Kumar, dkk melalui penelitiannya terhadap CeO_2/*Graphene* memperoleh grafik kurva PL CeO_2/*Graphene* (Gambar 4.27). Didapatkan hasil kurva PL CeO_2 mengalami penurunan yang sangat signifikan pada saat panjang gelombang 380 keatas, hal ini menujukkan pada panjang gelombang diatas 380 dibawah sinar tampak, *recombination rate* CeO_2/*Graphene* jauh lebih rendah dibanding CeO_2. Sehingga dapat dikatakan dengan

adanya penambahan *Graphene* pada CeO_2, *Graphene* tersebut mampu menurunkan *recombination rate* dari CeO_2 secara signifikan.

Aawani, dkk pada tahun 2018 melakukan penelitian terhadap terhadap V_2O_5 dan didapatkan grafik perbandingan kurva PL V_2O_5 dengan V_2O_5/*Graphene* (Gambar 3.14). dari penelitian tersebut diperoleh hasil dimana Kurva PL V_2O_5/*Graphene* lebih rendah dibandingkan kurva PL V_2O_5 hingga panjang gelombang 680nm. Hal ini menunjukkan dengan adanya penambahan *Graphene recombination rate* dari V_2O_5 dapat diturunkan.

Pada tahun berikutnya tahun 2019 dalam penelitiannya Ranjith, dkk mendapatkan kurva PL dari Co_3O_4/TiO_2-*Graphene* (Gambar 4.37). Dari kurva tersebut didapatkan hasil bahwa pada panjang gelombang 350-500nm, Co_3O_4/TiO_2-*Graphene* memiliki *recombination rate* yang jauh lebih rendah dibandingkan TiO_2/Co_3O_4, sehingga dengan adanya penambahan *Graphene* terhadap TiO_2/Co_3O_4 *Graphene* tersebut mampu menurunkan *recombination rate* pada TiO_2/Co_3O_4.

Dari penelitian penelitian tersebut semikonduktor ZnO, WO_3, CeO_2, V_2O_5, RuO_2/ZnO, TiO_2/Co_3O_4 dibandingkan dengan semikonduktor tersebut yang dilakukan penambahan *Graphene*. didapatkan hasil semua semikonduktor tersebut yang dilakukan penambahan *Graphene* memiliki *recombination rate* yang jauh lebih rendah dibandingkan semikonduktor tanpa penambaghan *Graphene*. Sehingga menunjukkan dengan adanya penambahan *Graphene* pada semikonduktor maka *Graphene* tersebut mampu menurunkan *recombination rate* semikonduktor secara siginfikan, hal ini di dukung dengan mekanisme *Graphene* pada proses fototakalisis untuk degradasi *Methylene Blue*, dimana dengan sifat *Graphene* yang memiliki konduktivitas elektrik yang tinggi sehingga membuat elektron yang berada di pita konduksi memilih untuk menuju ke *Graphene* dibandingkan kembali ke pita valensi sehingga rekombinasi susah terjadi. Semikonduktor yang memiliki *recombination rate* sangat rendah sangat diperlukan untuk efisiensi degradasi *Methylene Blue*.

IV.2.4 Degradasi *Methylene Blue*

Dalam proses degradasi *Methylene Blue* dengan fotokatalisis ini diperlukan akan keberadaan semikonduktor yang mampu dengan cepat mendegradasi *Methylene Blue*, dalam mengukur kemampuan tersebut dapat dilakukan dengan cara melihat waktu penurunan *peak* intensitas *absorbance Methylene Blue* pada Panjang gelombang 550 – 700nm setelah t waktu penyinaran, dimana semakin rendah nilai *absorbance* pada *Methylene Blue* maka semakin terdegradasi larutan *Methylene Blue* tersebut. Lalu dengan menghitung konsentrasi *Methylene Blue* selama t waktu penyinaran (C), konsentrasi *Methylene Blue* awal (C_0) dan t waktu penyinaran akan didapatkan nilai konstanta kecepatan degradasi (K_{app}) *Methylene Blue*. Dengan menggunakan *pseudo-first-order kinetics* dapat diketahui semakin rendah nilai C/C_0 dalam t yang sama, maka akan semakin besar nilai K_{app} atau semakin cepat degradasi *Methylene Blue*.

Ahmad, dkk Pada tahun 2013 melakukan penelitian degradasi *Methylene Blue* menggunakan katalis ZnO dengan dan tanpa penambahan *Graphene*, didapatkan hasil dalam waktu 90 menit nilai C/C_0 dari ZnO/*Graphene* jauh lebih rendah dibandingkan ZnO murni, pada Gambar 4.7 menunjukkan seiring bertambahnya *Graphene* (hingga 20%) maka penurunan nilai dari C/C_0 ZnO lebih besar. Dari nilai C/C_0 tersebut dengan menggunakan *pseudo-first-order kinetics* maka didapatkan nilai dari *constant degradation rate* (K_{app}) dari semikonduktor ZnO serta nanokomposit ZnO/*Graphene* (Gambar 4.8). Dari data tersebut didapatkan hasil persentase degradasi dari ZnO pada 60 menit penyinaran sebesar 34% dengan setelah ditambahkan *Graphene* meningkat 59.2% menjadi 93.2%. Lalu didapat juga data K_{app} ZnO sebesar 0.009/menit dan dengan ditambahkan 20% *Graphene* nilai K_{app} turun menjadi 0.057/menit sehingga dengan adanya penambahan *Graphene* pada ZnO maka mampu mempercepat laju degradasi *Methylene Blue* sebesar 533%. Hal ini membuktikan pengaruh penambahan *Graphene* yang meningkatkan kemampuan *light harvesting* ZnO yang mana ZnO mampu menerima lebih

banyak energi foton saat proses fotokatalisis, menurunkan *band gap* energi ZnO menjadi 2.9eV dan menurunkan *recombination rate* ZnO dengan *Graphene* akan menangkap elektron yang melakukan rekombinasi, sehingga dari semua itu *Graphene* mampu mempercepat laju degradasi *Methylene Blue* menggunakan katalis semikonduktor ZnO.

Pada tahun 2015 Tang, dkk melakukan penelitian fotokatalisis untuk degradasi *Methylene Blue* menggunakan katalis semikonduktor SnO_2 dengan atau tanpa penambahan *Graphene* pada SnO_2. Pada Gambar 4.23 didapatkan hasil dengan adanya penambahan *Graphene* pada SnO_2 mampu menurunkan intensitas *absorbance Methylene Blue* pada 120 menit penyinaran, yang artinya *Graphene* membuat *Methylene Blue* terdegradasi lebih banyak pada 120 menit penyinaran.

Selanjutnya dari Gambar 4.24 didapatkan kejanggalan dimana dengan adanya penambahan *Graphene* 14.85% pada SnO_2 cenderung membuat SnO_2 memiliki nilai C/C_0 lebih besar dibandingkan SnO_2 murni, hal ini dikarenakan dengan terlalu sedikit nya *Graphene* yang ditambahkan maka terjadi penggumpalan partikel SnO_2 pada *Graphene* sehingga memperkecil luas permukaan aktif dari SnO_2 yang membuat fotodegradasi *Methylene Blue* menggunakan katalis SnO_2/*Graphene* tidak seefektif SnO_2 murni, namun dengan penambahan *Graphene* dengan perbandingan *Graphene* 1:5 dari SnO_2 (19.7%) memiliki nilai C/C_0 paling rendah dibandingkan SnO_2 murni dan GTC 2 dan GTC 3 pada 60 menit lama penyinaran yaitu sebesar 0.199, menurun dibanding SnO_2 murni yaitu sebesar 0.38. Didapatkan juga nilai persentase degradasi sebesar 62% dan setelah ditambahkan *Graphene* terjadi kenaikan 18.1% menjadi 80.1%, selain itu nilai K_{app} dari SnO_2 yaitu sebesar 0.01612 dan setelah ditambahkan *Graphene* terjadi peningkatan kecepatan sebesar 66.85% menjadi 0.0269/menit. Hal ini menunjukkan dengan semakin banyak *Graphene* yang ditambahkan pada SnO_2 (hingga 16.67%) mampu mempercepat laju fotodegradasi *Methylene Blue* menggunakan katalis SnO_2.

Reddy, dkk pada tahun 2015 melakukan penelitian fotodegradasi *Methylene Blue* menggunakan semikondukotor nanokomposit RuO_2/ZnO dengan atau tanpa adanya penambahan *Graphene* pada nanokomposit RuO_2/ZnO. Pada Gambar 4.33 menunjukkan hasil untuk intensitas *absorbance Methylene Blue* mendekati 0, semikonduktor nanokomposit RuO_2/ZnO memerlukan waktu 150 menit penyinaran sedangkan untuk nanokomposit RuO_2/ZnO-*Graphene* hanya memerlukan waktu 60 menit penyinaran agar intensitas *Methylene Blue* mendekati 0, hal ini menunjukkan dengan adanya penambahan *Graphene* pada Ruo_2/ZnO maka mempercepat laju degradasi *Methylene Blue* menggunakan katalis RuO_2/ZnO.

Selanjutnya melalui Gambar 4.34 pada waktu 60 menit penyinaran, nanokomposit RuO_2/ZnO-*Graphene* memiliki nilai C_t/C_0 sebesar 0.000009 sedangkan pada RuO_2/ZnO pada waktu 60 menit penyinaran nilai C/C_0 nya masih di sekitar 0.32 dan mendekati nol pada waktu 150 menit penyinaran, persentase degradasi sebesar 68% dan setelah ditambahkan *Graphene* naik menjadi 100%, dengan nilai K_{app} nya sebesar 0.0189 dan setelah ditambahkan *Graphene* terjadi peningkatan 919% menjadi 0.1936/menit. Menunjukkan dengan adanya *Graphene* maka mampu mempercepat laju fotodegradasi *Methylene Blue* dengan katalis RuO_2/ZnO, hal ini pun membuktikan peningkatan kemampuan *light harvesting* dari RuO_2/ZnO dengan penambahan *Graphene* serta penurunan *recombination rate* RuO_2/ZnO dengan *Graphene* menangkap elektron yang terekombinasi, *Graphene* mampu jauh mempercepat fotodegradasi *Methylene Blue* dengan katalis RuO_2/ZnO.

Tahun 2016 Gan, dkk melakukan penelitian fotodegradasi *Methylene Blue* menggunakan katalis WO_3 dengan atau tanpa penambahan *Graphene*. Dari grafik Gambar 4.11 menunjukkan hasil dimana fotodegradasi *Methylene Blue* dibawah sinar tampak menggunakan WO_3 tidak cocok karena dengan katalis WO_3 murni akan memerlukan waktu yang sangat lama untuk mendegradasi *Methylene Blue*, namun dengan adanya penambahan *Graphene*

pada WO_3 menjadi nanokomposit WO_3/*Graphene* mampu meningkatkan kecepatan degradasi *Methylene Blue* menggunakan katalis WO_3 dengan pesat. Pada WO_3 penambahan *Graphene* paling efisien yaitu sebesar 7% dimana pada penambahan 7% *Graphene* mampu membuat nilai C/C_0 menjadi 0.76 dari 0.996 saat fotodegradasi *Methylene Blue* dengan waktu 60 menit penyinaran, namun pada 10% penambahan *Graphene* dengan waktu 8 jam penyinaran cenderung terjadi photoactivity deterioration, hal ini disebabkan karena terlalu banyak lembaran *Graphene* yang justru menutupi WO_3 sehingga menghambat kontak WO_3 dengan *light irradiation*.

Dengan adanya penambahan *Graphene*, WO_3 mampu mendegradasi *Methylene Blue* di bawah sinar tampak dengan persentase degradasi pada waktu 60 menit penyinaran yaitu sebesar 0.38% dan setelah ditambahkan *Graphene* persentase degradasi nya bertambah 23.62% menjadi 24%, dan nilai k_{app} nya sebesar 0.000063 dan setelah ditambahkan *Graphene* terjadi peningkatan sebesar 9735% menjadi 0.0062/menit. Hal ini membuktikan kemampuan *Graphene* yang dapat meningkatkan *light harvesting* pada WO_3 sehingga WO_3 mampu melakukan fotodegradasi dibawah sinar tampak dan kemampuan *Graphene* yang dapat menurunkan *recombination rate* sehingga mengefisiensi kan fotodegradasi menggunakan katalis WO_3. Proses fotodegradasi *Methylene Blue* menggunakan katalis WO_3 walau sudah dengan penambahan *Graphene* tetap memerlukan waktu yang lama, hal ini disebabkan karena WO_3 kurang cocok untuk fotodegradasi dibawah sinar tampak, pada Gambar 4.10 terlihat *peak* intensitas *absorbance* WO_3 berada di wilayah sinar UV.

Darvishi,dkk pada tahun 2017 melakukan penelitian fotodegradasi *Methylene Blue* menggunakan katalis CuO dengan atau tanpa penambahan *Graphene*. Dari penelitian tersebut terdapat grafik intensitas absorbansi *Methylene Blue* pada panjang gelombang 400 – 800 nm (Gambar 4.20 a) dari grafik tersebut menunjukkan seiring banyaknya penambahan *Graphene* (hingga 30%) maka semakin besar pula penurunan kurva intensitas

absorbance Methylene Blue dengan waktu penyinaran 60 menit, hal ini menjelaskan bahwa dengan adanya penambahan *Graphene* pada CuO, *Methylene Blue* terdegradasi lebih banyak selama 60 menit penyinaran. Pada Gambar 4.21 didapatkan hasil dimana pada 60 menit penyinaran menggunakan semikonduktor CuO terjadi peningkatan persentase degradasi *Methylene Blue* seiring bertambah nya penambahan *Graphene*, dengan persentase degradasinya sebesar 31.48% dan setelah dilakukan penambahan 30% *Graphene*, persentase degradasi naik 52.49% menjadi 83.97%.

Pada grafik C/C_0 dengan adanya penambahan *Graphene* terhadap CuO mampu meningkatkan kecepatan fotodegradasi *Methylene Blue* dengan nilai K_{app} nya sebesar 0.0063 dan setelah ditambahkan 30% *Graphene* nilai K_{app} meningkat 348% menjadi 0.03051/menit, hal ini didukung dengan pengaruh *Graphene* pada katalis CuO dimana *Graphene* mampu meningkatkan kemampuan *light harvesting* dari CuO dan menurunkan *band gap* CuO menjadi 1.3eV sehingga *Graphene* mampu membantu dan mempercepat proses fotodegradasi *Methylene Blue* menggunakan katalis CuO.

Pada tahun yang sama tahun 2017 Kumar, dkk melakukan penelitian fotodegradasi *Methylene Blue* menggunakan katalis CeO_2 dengan atau tanpa penambahan *Graphene*. Dari Gambar 4.28 didapatkan hasil nilai intensitas *absorbance Methylene Blue* pada Panjang gelombang 500 – 800 nm CeO_2 murni pada waktu 50 menit penyinaran *peak absorbance* berada di ±0.4 dan pada CeO_2/*Graphene peak absorbance* berada di ±0.2. Hal ini menunjukkan *Graphene* mampu mendegradasi *Methylene Blue* lebih banyak pada proses fotodegradasi dalam waktu 50 menit penyinaran.

Selanjutnya pada Gambar 4.29 menunjukkan hasil nilai C/C_0 pada waktu 50 menit penyinaran, dengan melakukan forecasting dapat diketahui nilai C/C_0 pada waktu 60 menit dengan nilai C/C_0 CeO_2 murni sebesar 0.6625 dan CeO_2/*Graphene* sebesar 0.29 dengan persentase degradasi sebesar 38.99% dan setelah ditambahkan *Graphene* mengingkat menjadi 77.36%, jika C/C_0

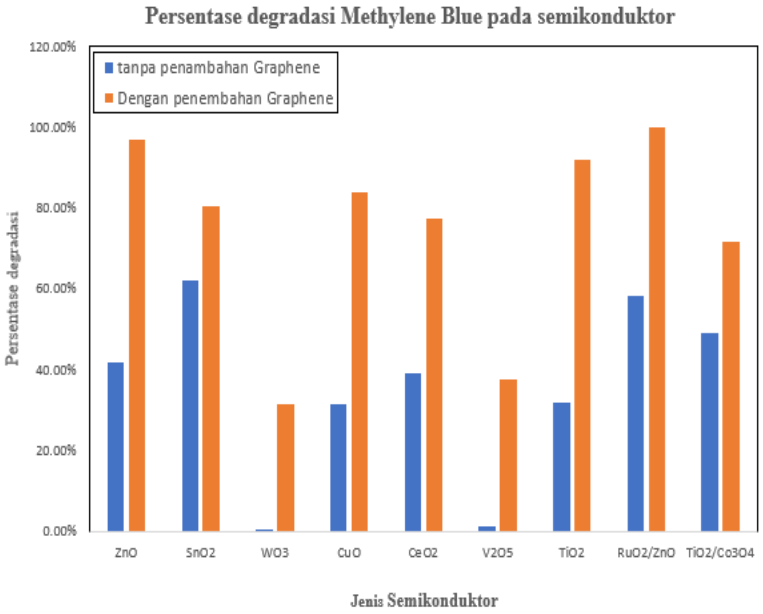
dimasukkan ke persamaan *pseudo-first-order kinetics* maka di dapatkan nilai K_{app} CeO_2/*Graphene* sebesar 0.0247 lebih besar 200.65% dibandingkan CeO_2 murni yang K_{app} hanya sebesar 0.0082/menit, hal ini membuktikan *Graphene* mampu mempercepat pendegradasian *Methylene Blue* dengan katalis CeO_2. Hasil ini pun sesuai dengan pengaruh penambahan *Graphene* terhadap CeO_2 dimana *Graphene* meningkatkan kemampuan *light harvesting* dari CeO_2; menurunkan *band gap* CeO_2 menjadi 2.91eV; menurunkan *recombination rate* pada CeO_2, sehingga laju degradasi *Methylene Blue* dengan katalis CeO_2 dapat dipercepat.

Aawani, dkk pada tahun 2018 melakukan penelitian fotodegradasi *Methylene Blue* menggunakan katalis V_2O_5 dengan atau tanpa penambahan *Graphene*. Didapatkan hasil dari Gambar 4.15 dimana tidak adanya penurunan intensitas *absorbance Methylene Blue* dengan katalis V_2O_5 dibawah *mercury lamp*, namun dengan adanya penambahan *Graphene* mampu menurunkan intensitas *absorbance Methylene Blue* dibawah *mercury lamp* dan terdegradasi 37.52% pada waktu 60 menit penyinaran yang mana tanpa penambahan *Graphene* persentase degradasi hanya sebesar 1.31%. Selanjutnya pada Gambar 4.17 didapatkan hasil nilai K_{app} dari V_2O_5/*Graphene* sebesar 0.00784/menit sedangkan pada V_2O_5 murni, nilai K_{app} sebesar 0.00022 hal ini dikarenakan pada Gambar 4.13 a, kurva pada V_2O_5 memiliki intensitas yang sangat rendah sehingga kemampuan *light harvesting* V_2O_5 sangat lah rendah. Namun dengan adanya penambahan *Graphene* pada V_2O_5, *Graphene* mampu meningkatkan kemampuan *light harvesting* V_2O_5 dengan pesat; menurunkan *band gap* V_2O_5 dari 2.26 menjadi 1.6eV; dan menurunkan *recombination rate* elektron pada V_2O_5 sehingga *Graphene* mampu membuat V_2O_5 mampu mendegradasi *Methylene Blue*.

Tahun 2019 Nejma, dkk melakukan penelitian fotodegradasi *Methylene Blue* menggunakan katalis TiO_2 dengan atau tanpa penambahan *Graphene*. Melalui Gambar 4.3 didapatkan hasil

bahwa fotodegradasi *Methylene Blue* dalam waktu penyinaran 60 menit nilai C/C_0 TiO_2 mengalami penurunan dengan adanya penambahan *Graphene* sehingga mampu meningkatkan nilai K_{app} TiO_2 dari 0.0064/menit menjadi 0.0417/menit yang mana terjadi peningkatan 551.56% . Hal ini jelas menunjukkan dengan adanya penambahan *Graphene* (hingga 8%) mampu membuat TiO_2 menjadi katalis yang cocok pada fotodegradasi *Methylene Blue* karena mampu meningkatkan persentase degradasi TiO_2 31.89% menjadi 91.81%, ini pun didukung dengan pengaruh *Graphene* pada semikonduktor TiO_2 yang mana *Graphene* mampu meningkatkan kemampuan light harvesting TiO_2 dan menurunkan *band gap* TiO_2 dari 3.29 eV menjadi 3.21 eV, sehingga *Graphene* mampu mempercepat laju degradasi *Methylene Blue* dengan katalis TiO_2.

Pada tahun yang sama tahun 2019 TiO_2 dikompositkan dengan Co_3O_4 melalui penelitian Ranjith, dkk, pada penelitian ini dilakukan fotodegradasi metyhlene blue menggunakan katalis TiO_2/Co_3O_4 dengan atau tanpa penambahan *Graphene*. Melalui Gambar 4.38 didapatkan hasil dalam waktu penyinaran 60 menit nilai C/C_0 TiO_2/Co_3O_4 mengalami penurunan dengan adanya penambahan *Graphene* dari 0.51 menjadi 0.38. Hal ini menujukkan *Graphene* mampu mempercepat laju degradasi *Methylene Blue* dengan katalis TiO_2/Co_3O_4 dengan nilai K_{app} terjadi kenaikan dari 0.00112/menit menjadi 0.00221/menit, hasil ini pun didukung dengan pengaruh *Graphene* pada TiO_2/Co_3O_4, dimana *Graphene* mampu meningkatkan kemampuan *light harvesting* dari TiO_2/Co_3O_4; menurunkan *band gap* TiO_2/Co_3O_4 menjadi 2.74 eV; dan menurunkan *recombination rate* elektron TiO_2/Co_3O_4, sehingga *Graphene* memiliki aspek aspek yang mendukung fotodegradasi *Methylene Blue* dengan katalis TiO_2/Co_3O_4.



Gambar 4. 39 Grafik persentase degradasi *Methylene Blue* oleh semikonduktor dengan atau tanpa adanya penambahan *Graphene* pada menit ke 60 penyinaran.

Tabel 4. 3 Persentase degradasi *Methylene Blue* oleh semikonduktor dengan atau tanpa adanya penambahan *Graphene* pada waktu 60 menit penyinaran

Semikonduktor	Non *Graphene*	+*Graphene*	Selisih
ZnO	34%	93.2%	59.2%
SnO_2	62%	80.3%	18.1%
WO_3	0.38%	24%	23.62%
CuO	31.48%	83.97%	52.49%
CeO_2	38.99%	77.36%	38.77%
V_2O_5	1.31%	37.52%	36.22%
TiO_2	31.89%	91.81%	59.92%
RuO_2/ZnO	68%	100%	32%
TiO_2/Co_3O_4	49%	62%	12.99%

Tabel 4. 4 Nilai K_{app} semikonduktor dengan atau tanpa adanya penambahan *Graphene*

Semikonduktor	Non *Graphene*	+*Graphene*	% peningkatan
ZnO	0.009	0.057	533%
SnO_2	0.016	0.027	66.85%
WO_3	0.000063	0.0062	9735%
CuO	0.0063	0.03	348%
CeO_2	0.0082	0.0247	200.65%
V_2O_5	0.000219	0.0078	3470%
TiO_2	0.0064	0.0417	551.56%
RuO_2/ZnO	0.0144	0.19	1239.28%
TiO_2/Co_3O_4	0.0112	0.021	87.5%

Tabel 4. 5 Pengaruh penambahan *Graphene* terhadap sifat fotokatalitik semikonduktor komposit untuk degradasi *Methylene Blue*

Semikonduktor	LH	BG	RR	DR
ZnO	-	Menurun	Menurun	Meningkat
SnO_2	-	-	-	Meningkat
WO_3	Meningkat	-	Menurun	Meningkat
CuO	Meningkat	Menurun	-	Meningkat
CeO_2	Meningkat	Menurun	Menurun	Meningkat
V_2O_5	Meningkat	Menurun	Menurun	Meningkat
TiO_2	Meningkat	Menurun	-	Meningkat
RuO_2/ZnO	Meningkat	-	Menurun	Meningkat
Co_3O_4/TiO_2	Meningkat	Menurun	Menurun	Meningkat

Keterangan :
LH = Light Harvesting
BG = Band Gap
RR = Recombination Rate
DR = Degradation Rate (*Methylene Blue*)

Dari penelitian-penelitian tersebut 9 semikonduktor digunakan sebagai katalis untuk fotodegradasi *Methylene Blue* dan didapatkan hasil 7 dari 9 semikonduktor tersebut cocok sebagai katalis untuk fotodegradasi *Methylene Blue* karena memiliki kecepatan degradasi yang terbilang cepat sesuai pada Tabel 4.4 dimana semikonduktor yang memiliki kemampuan degradasi *Methylene Blue* paling cepat yaitu RuO_2/ZnO. Namun pada semikonduktor WO_3 dan V_2O_5 tidak cocok sebagai katalis untuk fotodegradasi *Methylene Blue* dikarenakan melalui Gambar 4.11 dan Gambar 4.15 a menunjukkan hampir tidak adanya penurunan dari nilai *absorbance* setelah beberapa waktu. Ke 9 semikonduktor kemudian dilakukan penambahan *Graphene* didapatkan hasil 9 semikonduktor yang telah ditambahkan *Graphene* membutuhkan waktu yang lebih sebentar dalam pendegradasian *Methylene Blue*, bahkan semikonduktor WO_3 dan V_2O_5 menjadi mampu sebagai katalis dalam fotodegradasi *Methylene Blue*. Dari 9 komposit semikonduktor/*Graphene* didapatkan yang paling cocok untuk

degradasi *Methylene Blue* yaitu RuO/ZnO/*Graphene* dengan persentase degrarasi 100% pada menit ke 60 penyinaran.

IV.3 Kritik Jurnal

Dalam beberapa jurnal yang telah dikumpulkan terdapat beberapa data hasil pengujian yang tidak dicantumkan dan dijelaskan secara rinci oleh peneliti dimana Sebagian besar jurnal hanya mencantumkan grafik tanpa data kuantitatif nya, sehingga menimbulkan beberapa kesulitan selama pengerjaan review berlansung. Pada jurnal SnO_2/*Graphene* yang diteliti oleh Tang, dkk (2015) hanya mencantumkan data grafik C/C_0 pada sifat fotokatalitik *degradation rate* tanpa angka kuantitatif C/C_0, persentase degradasi dan nilai K_{app} serta tidak mencantumkan data sifat fotokatalitik lainnya yang mampu mendukung degradasi seperti *light harvesting, band gap, recombination rate*.

Pada beberapa jurnal yang telah dikumpulkan juga terdapat keadaan anomali dimana jumlah *Graphene* yang ditambahkan jika terlalu banyak atau terlalu sedikit cenderung menurunkan kemampuan fotokatalitik untuk degradasi *Methylene Blue*, seperti pada jurnal SnO_2/*Graphene* yang diteliti oleh Tang, dkk (2015) pada Gambar 4.24 dimana ketika *Graphene* yang ditambahkan terlalu sedikit cenderung membuat kemampuan fotokatalitik SnO_2 menurun, hal ini diduga disebabkan karena dengan sedikitnya *Graphene* yang ditambahkan maka ketika SnO_2 menempel pada lembaran *Graphene* dengan jumlah SnO_2 yang jauh lebih banyak dibanding *Graphene* sehingga terjadi penggumpalan SnO_2 pada lembaran *Graphene*. Sedangkan pada penelitian ZnO oleh yang diteliti oleh Ahmad, dkk (2013) pada Gambar 4.6 didapatkan hasil dengan *Graphene* yang terlalu banyak cenderung menurunkan kemampuan fotokatalitikm dimana pada grafik PL, penambahan *Graphene* 20% memiliki kurva yang lebih tinggi dibanding penambahan *Graphene* 10%, hal ini diduga disebabkan karena *Graphene* yang berlebihan pada ZnO membuat *Graphene* menjadi semacam *recombination center* dibanding menyediakan jalur pada elektron. Lalu pada jurnal WO_3 yang diteliti oleh Gan, dkk (2016)

pada Gambar 4.11 didapatkan hasil jika *Graphene* berlebihan maka nilai C/C_0 bisa menurun hal ini diduga disebabkan karena jika *Graphene* yang terlalu banyak pada komposit maka *Graphene* menghambat kontak antara semikonduktor dan energi cahaya. Sayangnya pada kejadian kejadian anomali tersebut beberapa junal masih belum menjelaskan lebih rinci mengapa anomali itu bisa terjadi.

BAB V
KESIMPULAN DAN SARAN

V.1 Kesimpulan

Adapun kesimpulan berdasarkan hasil dari review semikonduktor TiO_2/*Graphene*, ZnO/*Graphene*, WO_3/*Graphene*, V_2O_5/*Graphene*, CuO/*Graphene*, SnO_2/*Graphene*, CeO_2/*Graphene*, RuO_2/ZnO-*Graphene*, Co_3O_4/TiO_2-*Graphene* yang telah dilakukan sebagai berikut:

1. Dari ke-9 semikonduktor didapatkan hasil pengaruh *Graphene* terhadap sifat fotokatalitik semikonduktor sebagai berikut:
   a. *Graphene* mampu meningkatkan kemampuan *light harvesting* pada semikonduktor untuk fotodegradasi *Methylene Blue*.
   b. *Graphene* mampu menurunkan *band gap* semikonduktor.
   c. *Graphene* mampu menurunkan *recombination rate* pada semikonduktor ketika proses fotokatalisis untuk degradasi *Methylene Blue*.
   d. *Graphene* mampu meningkatkan *degradation rate* pada semikonduktor ketika proses fotodegradasi *Methylene Blue*.
2. Dari ke-9 semikonduktor didapatkan semikonduktor yang paling bagus untuk degradasi *Methylene Blue* yaitu komposit RuO_2/ZnO-*Graphene* pada komposit *Ternary* dengan persentase degradasi 100% dan nilai K_{app} sebesar 0.1939/menit pada 60 menit penyinaran cahaya tampak dan komposit ZnO untuk komposit *Binary* dengan persentase degradasi 93.2% dan nilai K_{app} sebesar 0.057/menit pada 60 menit penyinaran cahaya tampak.

V.2 Saran

Adapun saran dari dan bagi penulisan review ini adalah:

1. Lebih membahas mengenai jumlah massa *Graphene* yang paling sesuai ketika ditambahkan, pada komposit

semikonduktor/*Graphene* untuk fotodegradasi *Methylene Blue*.

2. Melakukan penelitian lebih lanjut mengenai semikonduktor WO_3 dan V_2O_5 agar mampu terjadi fotodegradasi dengan kecepatan degradasi yang lebih tinggi.
3. Melakukan proses fotodegradasi *Methylene Blue* menggunakan katalis nanokomposit *RuO_2/ZnO-Graphene*

DAFTAR PUSTAKA

Aawani E., Memarian N., Dizaji H. R. 2018. "Synthesis and characterization of reduced graphene oxide–V2O5 nanocomposite for ." *Journal of Physics and Chemistry of Solids.*

Ahmad M., Ahmed E., , Hong Z.L., Xu J. F., Khalid N.R., Elhissi A., Ahmed W.. 2013. "A facile one-step approach to synthesizing ZnO/graphene composites." *Applied Surface Science* 273-281.

Azad P. K, Gajanan. 2017. "Photodegradation of Methyl Orange in Aqueous Solution by the Visible Light Active Co:La:TiO2 Nanocomposite ." *Chemical Sciences Journal.*

Butova V.V., Soldatov M. A., Guda, Lomachenko K. A., Lamberti. 2016. "Metal-organic frameworks: structure, properties, methods of synthesis and characterization." *Russian Chemical Reviews* 280-307 .

Callister W. D., Rethwisch D. G. 1940. *Material Science and Engineering an Introduction* . USA: John Wiley & Sons, Inc.

Darvishi M., Asgerani G. M., . Yazdi J. S. 2017. "Simple microwave irradiation procedure for the synthesis of CuO/Graphene hybrid composite with significant photocatalytic enhancement ." *Surfaces and Interfaces* 69 - 73.

Dey, Kumar N. 2011. "Adsorption and photocatalytic degradation of methylene blue over TiO2 films on." *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical.*

Firlyana R.E., Susanti D., Nurdiansah H. 2019. "Analisa Pengaruh Penambahan Massa Graphene Oxide Terhadap Sifat Fotokatalitik Komposit Zno/Reduced Graphene Oxide/Tio2 Untuk Degradasi Rhodamine B ." *Tugas akhir Teknik Material ITS.*

Gan L., Xu L., Shang S., Zhou X., Meng L. 2016. "Visible light induced methylene blue dye degradation photo-catalyzed

by WO_3/Graphene nanocomposites and the mechanism." *Ceramics International.*

Jia J., Yamamoto H., Okajima T. Shigesato Y.. 2016. "On the Crystal Structural Control of Sputtered TiO2Thin Films." *Jia et al. Nanoscale Research Letters.*

Khan S. A. 2019. "Synthesis of TiO2/Graphene oxide nanocomposites for their enhanced photocatalytic activity against methylene blue dye and ciprofloxacin ." *Composites Part B* 1359-8368.

Kumar S. and Kumar A. 2017. "Enhanced photocatalytic activity of rGO-CeO2 nanocomposites driven." *Materials Science and Engineering B* 98 - 108.

Lestari, Widi M.. 2012. *Sintesis Dan Karakterisasi Nanokatalis Cuo/Tio₂ Yang Diaplikasikan Pada Proses Degradasi Limbah Fenol.* Semarang: Universitas Negeri Semarang .

Luttrell T., Halpagemage S., Tao J.g. 2014. *Why is anatase a better photocatalyst than rutile? - Model studies on epitaxial TiO2 films.* Scientific reports, United States: Scientific reports nature research.

Marchetti, Francesca. 2019. "Graphene films decorated with TiO2 grown by atomic layer deposition:." *Applied Surface Science.*

Mardiyati. 2018. "Polymer composite as ballistic-resistant material." *Jurnal Inovasi Pertahanan dan Keamanan* 20-28.

Nejma E. K., Wanag A., Kozar J. K. 2019. "Methylene blue decomposition on TiO2/reduced graphene oxide hybrid photocatalysts obtained by a two-step hydrothermal and calcination synthesis ." *Catalysis Today.*

Nuengmatcha, Prawit. 2019. "Enhanced photocatalytic degradation of methylene blue using Fe2O3/graphene/CuO nanocomposites under visible light." *Journal of Environmental Chemical Engineering.*

Park K. H. . 2019. "Effects of atomic layer deposition conditions on the formation of thin ZnO." *Ceramics International.*

Patrizi B., Cumis M. S. D., Viciani S., and Amato F. D. 2019. "Dioxin and Related Compound Detection:." *International journal of molecular science.*

Peng X., Li Y., Zhang G., Zhang F., and Fan X.. 2013. "Functionalization of Graphene with Nitrile Groups by Cyclo addition of Tetracyanoethylene Oxide." Hindawi

Péreza J. B, Arrietab A. G., Encinasc A. H. Z., Diosc A. Q. 2017. "Manufacturing processes in the textile industry. Expert Systems for fabrics production ." *Advances in Distributed Computing and Articial Intelligence Journal* 17 - 23.

Prasad C., Liu Q., Tang H., Yuvaraja G., Long J., Rammohan A., Zyranov G. V. 2019. "overview of graphene oxide supported semiconductors based photocatalyst: Properties, Synthesis and photocatalytic application." *Journal of Molecular Liquid.*

Pubchem. 2019. *Pubchem.* 18 June. Diakses February 9, 2020. https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Methylene-Blue-NN.

Rahimi N., Pax R. A., Gray E. M.. 2016. *Functional titanium oxides. I: TiO2 and its modifications.* manuscirpt, Brisbane, Australia: progsolidstchem.

Raji M., Zari N., Qaiss A. E.L.K, Bouhfid R.. 2019. *Chemical Preparation And Functionalization Techniques Of Graphene And Graphene Oxide.* Morocco: Moroccan Foundation for Advanced Science, Innovation and Research (MAScIR), Rabat, Morocco.

Ranjth R., Renganathan V., Chen S. M., Selvan N. S., Selvan P. S. 2019. "Green synthesis of reduced graphene oxide supported TiO2/Co3O4." *Ceramics International* 12926 - 12933.

Reddy R., Amaranatha D. 2015. "Efficient photocatalytic degradation of methylene blue by heterostructured ." *Ceramics International.*

SciMed. 1979. *scimed.co.uk.* Diakses February 12, 2020. https://www.scimed.co.uk/education/a-brief-introduction-to-sem-scanning-electron-microscopy/.

Setiyanto, Riwayati I., Kurniasari L. . 2015. "Adsorpsi Pewarna Tekstil Rodhamin B Menggunakan Senyawa Xanthat Pulpa Kopi ." *publikasiilmiah unwahas* 24-25.

Shahbazi R., Payan A., Fattahi M. 2018. "Preparation, evaluations and operating conditions optimization of nano TiO2 over graphene based materials as the photocatalyst for degradation of phenol ." *Journal of Photochemistry & Photobiology A: Chemistry* 564-576.

Siburian R., Sihotang H., Raja S. L., Supeno M., Simanjuntak C.2017. "New Route to Synthesize of Graphene Nano Sheets." *Oriental Journal Of Chemistry* 182-187.

Sundari C. D. D., Rahayu R. F., Windayan N. 2018 . "Intesis Dan Karakterisasi Nanostruktur Tembaga Oksida Dengan Metode HidrotermaL." *al-Kimiya* 48-51.

Sorrell, Hanaor D. A. H. , Charles C.. 2010. "Review of the anatase to rutile phase transformation." *J Mater Sci.*

Tang L., Nguyen V. H., Lee Y. R., Kim J., Shim J.J.. 2015. "Photocatalytic activity of reduced graphene oxide/SnO2 nanocomposites prepared in ionic liquid." *Synthetic Metals* 54 - 60.

Wang F., Zheng M., Zhu C., Zhang B., Chen W., Ma L., Shen W. 2015. "Visible light photocatalytic H2-production activity of wide band gap ZnS nanoparticlesbased on the photosensitization of graphene." *IOP Publishing* .

Wei A., Wang J., Long Q., Liu X., Dong X., Huang W. 2011. "Synthesis of high performance graphene nanosheets by thermal reduction of graphene oxide." *Material research buletin* 2131-2134.

Wibowo D., Nurdin M., Maulidiyah. 2013. "Fabrikasi Elektroda Tio2/Ti Nano Tube Dengan Metode Anodizing Terdoping Nitrogen Dan Logam Ag : Uji Kinerja Degradasi Senyawa Organik Rhodamin B." *jurnal progres kimia sains* 41-55.

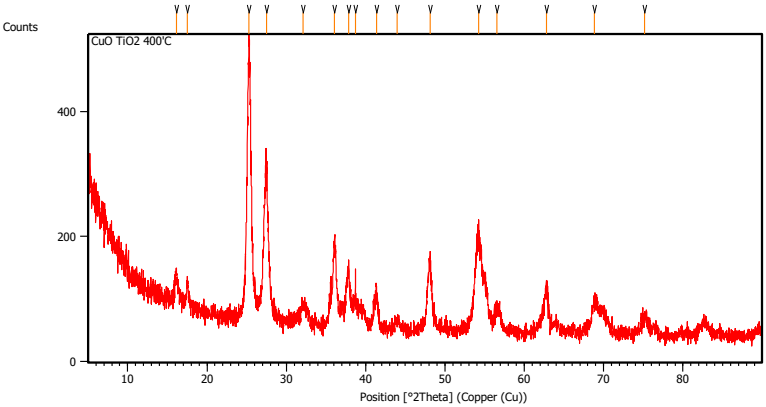
Wu S., Lv G. and Lou R.. 2014. “Applications of Chromatography Hyphenated Techniques in the Field of Lignin Pyrolysis.” *Applications of Gas Chromatography* .

Yadav B. C., Sikarwar S., Bhaduri A., Kumar P. 2015. “Synthesis, Characterization and Development of Opto-Electronic Humidity Sensor using Copper Oxide Thin Film.” *International Advanced Research Journal in Science, Engineering and Technology* 105-109.

Yasin G., Arif M., Shakeel M., Dun Y., Zuo Y., Khan W.Q., Tang Y., Khan A., Nadeem M.. 2018. “Exploring The Nickel–Graphene Nanocomposite Coatingsfor Superior Corrosion Resistance: Manipulating Theeffect Of Deposition Current Density On Its Morphology,Mechanical Properties, And Erosion-Corrosionperformance.” *Advanced Engineering Material Journal.*

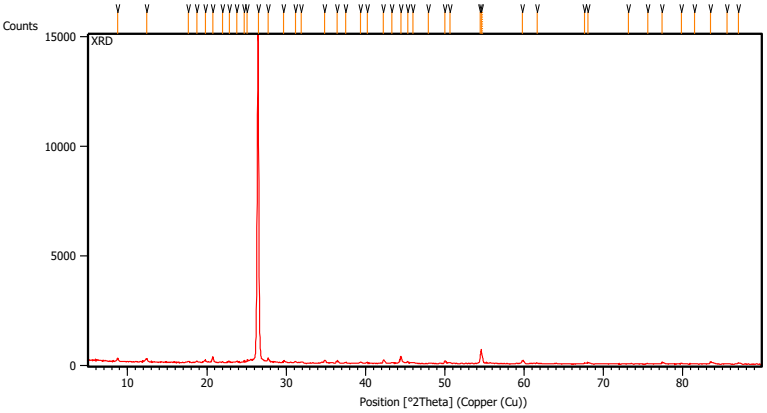
LAMPIRAN

Hasil XRD CuO/TiO_2 400^0C



Pos. [°2Th.]	Height [cts]	FWHM Left [°2Th.]	d-spacing [Å]	Rel. Int. [%]
16.1263	48.57	0.3346	5.49631	10.89
17.5185	37.94	0.2676	5.06252	8.50
25.3104	446.22	0.3346	3.51893	100.00
27.4731	241.58	0.5353	3.24662	54.14
32.1355	25.37	0.5353	2.78544	5.69
36.0454	126.11	0.2007	2.49177	28.26
37.8528	98.07	0.2007	2.37684	21.98
38.7148	61.19	0.2007	2.32589	13.71
41.3642	57.24	0.2676	2.18283	12.83
43.9849	17.93	0.5353	2.05866	4.02
48.1365	118.35	0.2007	1.89037	26.52
54.2111	153.61	0.6022	1.69202	34.42
56.5739	43.41	0.1338	1.62684	9.73
62.7640	63.63	0.3346	1.48046	14.26
68.8434	41.78	0.4015	1.36382	9.36
75.1501	22.20	0.6691	1.26425	4.98

Hasil XRD Cu



Pos. [°2Th.]	Height [cts]	FWHM Left [°2Th.]	d-spacing [Å]	Rel. Int. [%]
8.7694	131.54	0.1338	10.08380	0.90
12.4278	151.94	0.2007	7.12243	1.04
17.6923	57.42	0.2342	5.01318	0.39
18.7064	48.91	0.2007	4.74364	0.33
19.7853	97.40	0.3011	4.48735	0.66
20.7773	221.55	0.0836	4.27529	1.51
21.9807	34.62	0.2007	4.04387	0.24
22.8243	46.00	0.2007	3.89627	0.31
23.7351	64.09	0.2007	3.74878	0.44
24.7183	69.96	0.1338	3.60185	0.48
25.0798	137.05	0.1338	3.55075	0.93
26.4785	14658.17	0.2509	3.36627	100.00
27.6916	185.25	0.2676	3.22150	1.26
29.6895	99.67	0.1673	3.00911	0.68
31.1863	57.49	0.2007	2.86802	0.39
31.8987	44.90	0.2676	2.80557	0.31
34.8465	135.15	0.1338	2.57470	0.92
36.4501	128.40	0.2342	2.46502	0.88
37.4721	40.12	0.2676	2.40011	0.27
39.3503	67.95	0.2007	2.28978	0.46
40.2299	34.58	0.1673	2.24172	0.24
42.2567	157.75	0.2342	2.13877	1.08
43.2933	43.89	0.2676	2.08993	0.30
44.4512	320.46	0.1171	2.03814	2.19
45.2952	77.96	0.1338	2.00211	0.53
45.9765	38.83	0.4015	1.97402	0.26
47.9179	9.34	0.6691	1.89848	0.06

49.9928	119.03	0.2007	1.82444	0.81
50.6200	48.21	0.2007	1.80330	0.33
54.4595	387.62	0.0816	1.68349	2.64
54.5986	629.17	0.1020	1.67953	4.29
54.7557	311.46	0.0816	1.67925	2.12
59.7617	149.07	0.3264	1.54617	1.02
61.6159	32.28	0.2448	1.50401	0.22
67.5957	45.29	0.1632	1.38477	0.31
68.0692	54.24	0.4080	1.37629	0.37
73.1724	10.58	0.9792	1.29238	0.07
75.6167	15.08	0.4896	1.25656	0.10
77.3905	98.77	0.1428	1.23213	0.67
79.8205	27.04	0.3264	1.20062	0.18
81.4574	15.16	0.6528	1.18057	0.10
83.5231	116.04	0.1632	1.15655	0.79
85.5831	17.32	0.5712	1.13390	0.12
86.9817	55.84	0.2448	1.11923	0.38

Tabel pengaruh penambahan *Graphene* terhadap sifat fotokatalitik semikonduktor komposit Biner*y* untuk degradasi *Methylene Blue*,

Semikonduktor	LH	BG	RR	DR
ZnO	-	Menurun	Menurun	Meningkat
SnO_2	-	-	-	Meningkat
WO_3	Meningkat	-	Menurun	Meningkat
CuO	Meningkat	Menurun	-	Meningkat
CeO_2	Meningkat	Menurun	Menurun	Meningkat
V_2O_5	Meningkat	Menurun	Menurun	Meningkat
TiO_2	Meningkat	Menurun	-	Meningkat

Keterrangan :
LH = Light Harvesting
BG = Band Gap
RR = Recombination Rate
DR = Degradation Rate (*Methylene Blue*)

Tabel pengaruh penambahan *Graphene* terhadap sifat fotokatalitik semikonduktor komposit Terner*y* untuk degradasi *Methylene Blue*.

Semikonduktor	LH	BG	RR	DR
RuO_2/ZnO	Meningkat	-	Menurun	Meningkat
Co_3O_4/TiO_2	Meningkat	Menurun	Menurun	Meningkat

Keterrangan :
LH = Light Harvesting
BG = Band Gap
RR = Recombination Rate
DR = Degradation Rate (*Methylene Blue*)

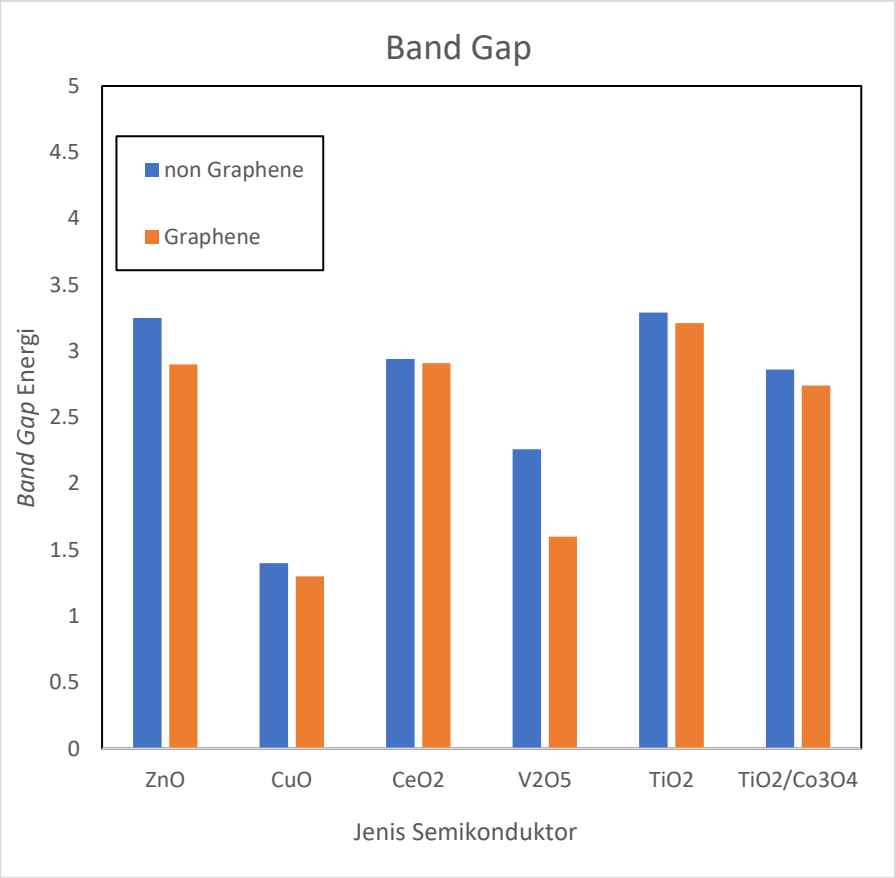
Tabel hubungan grafik analisis data pengujian UV-Vis dengan sifat fotokatalitik

Grafik	Sifat Fotokatalitik	Keterangan
Optical *Absorbance* (semikonduktor)	Light Harvesting	Semakin tinggi kurva pada grafik optical *absorbance* maka kemampuan light harvesting dari semikonduktor semakin tinggi
Photoluminescence (PL)	*Recombination Rate*	Semakin rendah kurva pada pada grafik PL, maka recombination rate dari semikonduktor semakin menurun
Absorbance (MB), C/C_t	Degradation rate	Semakin rendah kurva pada grafik *Absorbance* maka semakin terdegradasi *Methylene Blue*, dan semakin besar penurunan kurva pada grafik C/C_t maka semakin cepat fotodegradasi *Methylene Blue*

Tabel optical *absorbance* semikonduktor

Semikonduktor	Band gap	Wafelength (nm)	Jenis penyinaran	Keterangan
WO_3		200 – 380	UV	
CuO	1.4	600 – 800	Visible Light	Semua semikonduktor pada Wafe length 600 – 700 nm intensitas *absorbance* nya meningkat setelah ditambahkan *Graphene*
CeO_2	2.94	200 – 380	UV	
V_2O_5	2.26	400 – 500	UV – Vis	
TiO_2	3.29	200 – 380	UV	
RuO_2/ZnO	3.35	300 – 400	UV	
TiO_2/Co3O4	2.86	300 – 380	UV	

Gambar grafik Band Gap semikonduktor



Tabel Band Gap semikonduktor

Semikonduktor	*Band gap* (eV)		Hasil	Keterangan
	Tanpa *Graphene*	Dengan penambahan *Graphene*		
ZnO	3.25	2.9	Lebih sempit 9.28%	Semua semikonduktor setelah ditambahkan *Graphene* terjadi penurunan *band gap energi* kecuali Fe_2O_3
CuO	1.4	1.3	Lebih sempit 7.14%	
CeO_2	2.94	2.91	Lebih sempit 1%	
V_2O_5	2.26	1.6	Lebih sempit 29%	
TiO_2	3.29	3.21	Lebih sempit 2.4%	
TiO_2/Co_3O_4	2.86	2.74	Lebih sempit 4%	

Tabel nilai C/C_0 pada waktu t penyinaran

Semikonduktor	Waktu (menit)	Non *Graphene*	+*Graphene*
ZnO	90	0.44	0.0059
SnO_2	60	0.38	0.1999
WO_3	480	0.97	0.05
CuO	60	0.685	0.16
CeO_2	50	0.6625	0.29
V_2O_5	255	0.945	0.135
TiO_2	120	0.46	0.0067
RuO_2/ZnO	60	0.32	0
TiO_2/Co3O4	120	0.26	0.08

Tabel persentase degradasi pada waktu t penyinaran

Semikonduktor	Waktu (menit)	Non *Graphene*	+*Graphene*
ZnO	90	55.51%	99.41%
SnO_2	60	62%	80%
WO_3	480	3%	95%
CuO	60	31.48%	83.97%
CeO_2	50	33.75%	71%
V_2O_5	255	5.45%	86.46%
TiO_2	120	53.61%	99.33%
RuO_2/ZnO	60	68%	100%
TiO_2/Co3O4	120	74%	92%

Tabel K_{app}

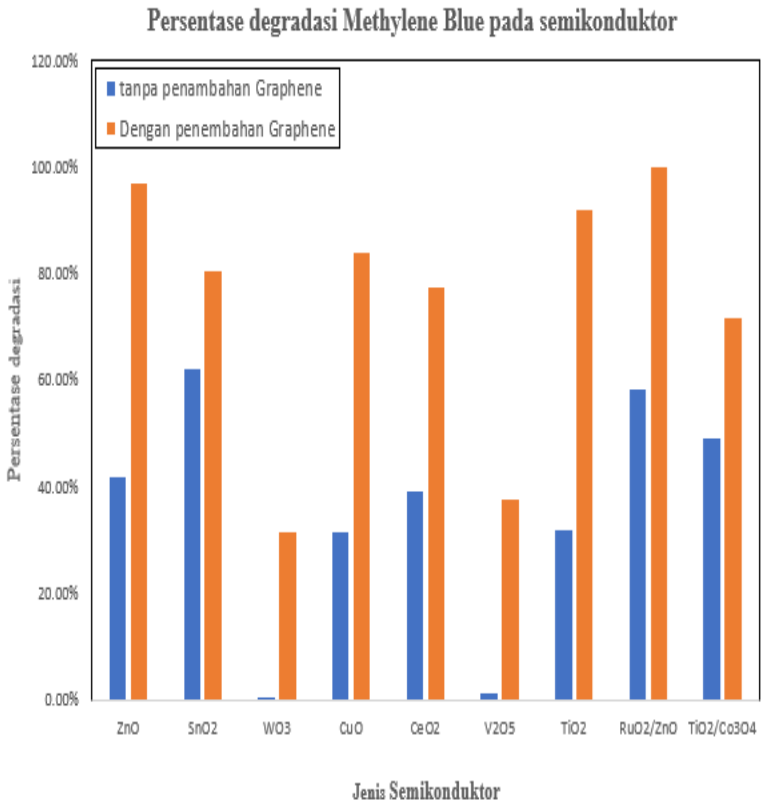
Semikonduktor	Non *Graphene*	+*Graphene*	% peningkatan
ZnO	0.009	0.057	533%
SnO_2	0.016	0.027	66.85%
WO_3	0.000063	0.0062	9735%
CuO	0.0063	0.03	348%
CeO_2	0.0082	0.0247	200.65%
V_2O_5	0.000219	0.0078	3470%
TiO_2	0.0064	0.0417	551.56%
RuO_2/ZnO	0.0189	0.19	1239.28%
TiO_2/Co3O4	0.0112	0.021	87.5%

Tabel nilai C/C_0 pada waktu 60 menit penyinaran

Semikonduktor	Non *Graphene*	+*Graphene*	Penurunan (%)
ZnO	0.66	0.068	87.97%
SnO_2	0.38	0.199	89.71%
WO_3	0.996	0.76	23.7%
CuO	0.685	0.16	36.7%
CeO_2	0.61	0.23	76.6%
V_2O_5	0.987	0.625	47.63%

TiO_2	0.68	0.082	62.89%
RuO_2/ZnO	0.32	0	100%
TiO_2/Co3O4	0.51	0.38	25.48

Gambar Grafik Persentase degradasi pada waktu 60 menit penyinaran



Tabel Persentase degradasi pada waktu 60 menit penyinaran

Semikonduktor	Non *Graphene*	+*Graphene*	Selisih
ZnO	41.73%	96.73%	55%
SnO_2	62%	80.3%	18.1%
WO_3	0.38%	31.23%	30.85%
CuO	31.48%	83.97%	52.49%
CeO_2	38.99%	77.36%	38.77%
V_2O_5	1.31%	37.52%	36.22%
TiO_2	31.89%	91.81%	59.92%
RuO_2/ZnO	58%	100%	42%
TiO_2/Co3O4	49%	71.72%	22.71%

Perhitungan % degradasi pada TiO_2/*Graphene*

K_{app} TiO_2 = 0.0064/menit
K_{app} TiO_2/*Graphene* = 0.0417/menit
C_0 dianggap 100

$$\ln\left(\frac{C_0}{C}\right) = K_{app} \times t$$

$$-\ln\left(\frac{C}{C_0}\right) = K_{app} \times t$$

% degradasi TiO_2 pada 120 menit penyinaran

$$-\ln\left(\frac{C}{C_0}\right) = \frac{0.0064}{\text{menit}} \times 120 \text{ menit}$$

$$\frac{C}{C_0} = 0.46$$

$$C = 0.46 \text{ x } C_0$$

$$\%\ degradasi = \frac{C_{0-}\ C_t}{C_0}$$

$$\%\ degradasi = \frac{100 - (0.46 \text{ x } 100)}{100}$$

$$\%\ degradasi = 53.61\%$$

% degradasi TiO_2/*Graphene* pada 120 menit penyinaran

$$-\ln\left(\frac{C}{C_0}\right) = \frac{0.0417}{\text{menit}} \times 120 \text{ menit}$$

$$\frac{C}{C_0} = 0.0067$$

$$C = 0.0067 \text{ x } C_0$$

$$\%\ degradasi = \frac{C_{0-}\ C_t}{C_0}$$

$$\%\ degradasi = \frac{100 - (0.0067 \text{ x } 100)}{100}$$

$$\%\ degradasi = 99.33\%$$

% degradasi TiO_2 pada 60 menit penyinaran

$$\ln\left(\frac{C}{C_0}\right) = \frac{0.0064}{\text{menit}} \times 60 \text{ menit}$$
$$\frac{C}{C_0} = 0.68$$
$$C = 0.68 \text{ x } C_0$$

$$\%\ degradasi = \frac{C_{0-}\ C_t}{C_0}$$
$$\%\ degradasi = \frac{100 - (0.68 \text{ x } 100)}{100}$$
$$\%\ degradasi = 31.89\%$$

% degradasi TiO_2/*Graphene* pada 60 menit penyinaran

$$-\ln\left(\frac{C}{C_0}\right) = \frac{0.0417}{\text{menit}} \times 60 \text{ menit}$$
$$\frac{C}{C_0} = 0.0082$$
$$C = 0.0082 \text{ x } C_0$$

$$\%\ degradasi = \frac{C_{0-}\ C_t}{C_0}$$
$$\%\ degradasi = \frac{100 - (0.0082 \text{ x } 100)}{100}$$

$$\%\ degradasi = 91.81\%$$

Contoh perhitungan untuk konversi kurva *absorbance* menjadi kurva *Tauc plots*

$$hv = \frac{\text{h x c}}{\lambda}$$

$$hv = \frac{6.621 \text{ x } 10^{-34} \text{ JS x 3 x } 10^{8} m/s}{\lambda}$$

$$hv = \frac{19.8 \text{ x } 10^{-26} \text{J } m}{\lambda}$$

$$hv = \frac{1240 \text{ ev nm}}{\lambda}$$

$$hv = \frac{1240 \text{ ev nm}}{300 \text{ nm}}$$

$$hv = 4.133 \text{ ev}$$

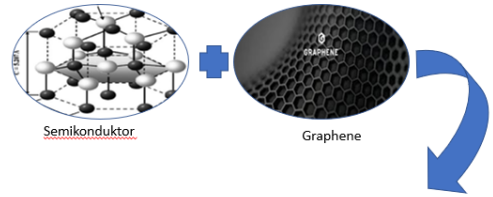
$$\text{a} = \alpha \text{ L} \log e$$

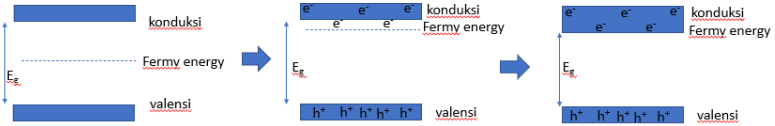
$$\alpha = \text{a x } \frac{1}{1 \text{ x} \log e}$$

$$\alpha = \text{a x } 2.303$$

$$(\alpha hv)^2 = [(1 \text{ x } 2.303 \text{ cm}^{-1}) \text{ x } 4.133\text{ev})]^2$$

$$(\alpha hv)^2 = 90.598(\text{ev/cm})^2$$


Semikonduktor
Graphene


konduksi
Fermy energy
valensi
E_g
konduksi
Fermy energy
valensi
E_g
konduksi
Fermy energy
valensi
E_g

(*Halaman ini sengaja dikosongkan*)

BIODATA PENULIS

Biodata

Penulis bernama Muhammad Alif Dharmawan, dilahirkan di Banjarmasin Kalimantan Selatan 4 Agustus 1998 dari pasangan Ichwan Noor Chalik dan Norhidaya. Penulis merupakan anak ketiga dari tiga bersaudara, penulis pernah menempuh pendidikan formal di SDSN Pasar Lama 1 Banjarmasin, SMPN 2 Banjarmasin, SMAN 1 Banjarmasin. Penulis merupakan mahasiswa aktif departemen Teknik Material dan Metalurgi FTI ITS Semenjak tahun 2016.

Selama menjalankan masa perkuliahan penulis aktif mengikuti organisasi sebagai staff Pengembangan Sumber Daya Mahasiswa (PSDM) BEM FTI ITS 2017/2018 dan sebagai Kepala biro Kaderisasi dan Pengembangan PSDM BEM FTI ITS 2018/2019. Juga dalam masa perkuliahan penulis pernah malaksanakan kerja praktik di PT. PINDAD (Persero) Bandung. Penulis dapat dihubungi melalui e-mail : Alifdharmawan@gmail.com.