

Pengaruh Konsentrasi *Methylene Blue* dan NaClO pada Proses Degradasi *Photocatalytic Fuel Cell* Menggunakan Elektroda Cu-TiO₂/ZnO

The Effect of Methylene Blue and NaClO Concentration in A Photocatalytic Fuel Cell Using Cu-TiO₂/ZnO Electrode

Cicilia Putri Meylani¹, Sarah Dampang^{*1}, Muhammad Fahmi Hakim¹, Fitri Yuliasari², David Kevin¹, Tarishah Setyowati Putri¹

¹Program Studi Teknik Kimia, Fakultas Teknik, Universitas Singaperbangsa Karawang, Jl. HS. Ronggo Waluyo, Karawang, 41361, Indonesia

²Program Studi Fisika, Fakultas Teknik, Universitas Singaperbangsa Karawang, Jl. HS. Ronggo Waluyo, Karawang, 41361, Indonesia

*Email: sarah.dampang@staff.unsika.ac.id

Article history:

Diterima : 18 April 2025
Direvisi : 11 Juni 2025
Disetujui : 9 Juli 2025
Mulai online : 27 September 2025

E-ISSN: 2337-4888

How to cite:

Cicilia Putri Meylani, Sarah Dampang, Muhammad Fahmi Hakim, Fitri Yuliasari, David Kevin, Tarishah Setyowati Putri. (2025). Pengaruh Konsentrasi *Methylene Blue* dan NaClO pada Proses Degradasi *Photocatalytic Fuel Cell* Menggunakan Elektroda Cu-TiO₂/ZnO. Jurnal Teknik Kimia USU, 14(2), 19-29.

ABSTRAK

Pencemaran zat pewarna sintesis seperti *methylene blue* menjadi masalah serius dalam limbah industri tekstil karena sulit terurai secara alami. *Photocatalytic Fuel Cell* (PFC), metode mengolah air limbah dengan efektif untuk mendegradasi pewarna beracun dan dianggap ramah lingkungan. Dalam penelitian ini, PFC ruang ganda dibuat dengan fotoanoda berupa komposit semikonduktor Cu-TiO₂/ZnO menggunakan metode sol-gel dengan tujuan untuk mengembangkan elektroda komposit dan mengevaluasi pengaruh konsentrasi *methylene blue* dan NaClO terhadap efisiensi degradasi. Komposit ini dibuat dengan massa Cu sebesar 5% pada suhu 200 °C dan disintesis pada pelat kaca. Karakterisasi dilakukan menggunakan SEM, menunjukkan bahwa nanopartikel yang dihasilkan memiliki morfologi *sphere* dengan diameter partikel sebesar 0,22 µm hingga 4,33 µm. Karakterisasi UV-Vis DRS pada material semikonduktor, menunjukkan *band gap* 3,18 untuk TiO₂/ZnO dan 2,29 setelah penambahan Cu. Hasil penelitian menunjukkan penambahan NaClO meningkatkan aktivitas fotokatalitik TiO₂-Cu/ZnO dalam degradasi *methylene blue*, dengan kondisi optimal menghasilkan tingkat degradasi 78% dalam waktu operasi 120 menit.

Kata kunci: degradasi, semikonduktor, fotokatalitik, *methylene blue*, NaClO

ABSTRACT

The contamination of synthetic dyes such as *methylene blue* has become a serious issue in textile industry wastewater due to its resistance to natural degradation. *Photocatalytic Fuel Cell* (PFC) technology is an effective and environmentally friendly method for degrading toxic dyes in wastewater. In this study, a dual-chamber PFC was developed using a photoanode composed of a Cu-TiO₂/ZnO semiconductor composite synthesized via the sol-gel method. The objective was to develop an efficient composite electrode and evaluate the effect of *methylene blue* and sodium hypochlorite (NaClO) concentrations on degradation efficiency. The composite was prepared with 5 wt% Cu, calcined at 200 °C, and deposited onto a glass substrate. Characterization using Scanning Electron Microscopy (SEM) revealed that the resulting nanoparticles exhibited a spherical morphology with diameters ranging from 0.22 µm to 4.33 µm. UV-Vis Diffuse Reflectance Spectroscopy (DRS) analysis showed that the band gap energy decreased from 3.18 eV (TiO₂/ZnO) to 2.29 eV after Cu doping. The experimental results demonstrated that the addition of NaClO



This work is licensed under a Creative Commons Attribution-ShareAlike 4.0 International.
<https://doi.org/10.32734/jtk.v14i2.20525>

enhanced the photocatalytic activity of the Cu-TiO₂/ZnO composite for methylene blue degradation, achieving an optimal degradation rate of 78% after 120 minutes of operation.

Keyword: degradation, methylene blue, NaClO, photocatalytic, semiconductor

1. Pendahuluan

Perkembangan industri pewarna, seperti tekstil, kertas, percetakan, kulit, karet dan kosmetik memberikan dampak signifikan terhadap pencemaran lingkungan, terutama dalam sektor tekstil yang menggunakan zat pewarna sintetis seperti *methylene blue*. *Methylene Blue* merupakan senyawa kimia aromatik heterosiklik dengan rumus molekul C₁₆H₁₈ClN₃S dengan nama kimia 3,7-bis (*dimethylamino*)-*fenazathionium klorida tetramethylthionine chloride* [1], [2] dan memiliki serapan UV maksimal pada 663 nm [2]. Diperkirakan sekitar 80% dari total produksi zat warna setiap tahunnya digunakan oleh sektor tekstil untuk aplikasi pewarnaan. Sekitar 10-15% pewarna selama pemrosesan tidak mengikat serat sehingga limbahnya memerlukan pengolahan [3], [4]. Limbah yang mengandung pewarna ini sulit diolah karena sifatnya yang stabil terhadap cahaya dan suhu, sehingga dapat mencemari air serta mengganggu ekosistem perairan.

Berbagai metode telah dikembangkan untuk mengatasi pencemaran ini, termasuk adsorpsi [5], osmosis balik [6], ultrafilik [7], kultur bakteri [8]. Namun, banyak dari metode tersebut memiliki keterbatasan, seperti biaya tinggi dan efisiensi degradasi yang rendah. *Photocatalytic Fuel Cell* (PFC) adalah sistem pengolahan yang dapat mendegradasi air limbah dan memulihkan energi yang tersimpan di dalamnya [9]. PFC telah menarik perhatian sebagian orang karena teknologinya yang bersih, dapat mengolah air limbah berbasis organik dengan efektif untuk mendegradasi pewarna beracun dan dianggap ramah lingkungan. Sifat non-selektif, menyebabkan degradasi berbagai macam polutan seperti pewarna [10], antibiotik [11], ion logam berat [12], senyawa alkohol [13].

Metode PFC dapat dilakukan dengan menggunakan katalis berupa material semikonduktor, seperti Titanium dioksida (TiO₂), Seng Oksida (ZnO), Tembaga (Cu), *Cadmium Sulfide* (CdS) dan *Ferric Oxide* (Fe₂O₃). Titanium dioksida (TiO₂) adalah bentuk oksida alami dari titanium yang terdapat dalam tiga variasi: *brookite*, *rutile*, dan *anatase*. Meski demikian, titanium dioksida juga memiliki beberapa kekurangan, termasuk aktivitas fotokatalitik yang relatif rendah dan celah energi yang cukup besar antara 3,0-3,2 eV. ZnO adalah material semikonduktor logam tipe-n dengan lebar energi gap 3,37 eV [14]. ZnO memiliki konstanta dielektrik tinggi, relatif berlimpah, stabil dan tidak beracun [15]. Tembaga (Cu) dikenal memiliki konduktivitas tinggi, biaya yang rendah, serta ketersediaan yang melimpah. Sebagai semikonduktor, tembaga memiliki *band gap* yang relatif sempit, yaitu antara 2,1 hingga 2,71 eV [16].

ZnO dan TiO₂ digunakan sebagai semikonduktor yang efisien karena sensitivitasnya terhadap cahaya yang tinggi, stabilitasnya yang kuat, sifat non-toksik, ketersediaan yang melimpah, dan biayanya yang rendah [17]. TiO₂ didoping dengan ion logam tembaga, yang diketahui mampu menurunkan energi *band gap*. Logam Cu memiliki konduktivitas tinggi, biaya rendah, dan mudah diperoleh. Metode deposisi elektrokimia (ECD) telah dilakukan pada PFC ruang ganda dalam degradasi *methylene red* dengan penggunaan fotoanoda ZnO yang dilapisi pada pelat seng (Zn) [18]. Selain itu, penelitian terdahulu dengan metode PFC juga dilakukan dalam pengolahan limbah cair kelapa sawit dengan menggunakan NaCl sebagai larutan elektrolit dan ZnO/Zn sebagai fotoanoda [19] dan pengolahan pada greywater dengan menggunakan fotoanoda TiO₂/ZnO/Zn berhasil meningkatkan penghilangan COD mencapai 73% dalam waktu 240 menit [20]. Belum banyak studi yang secara sistematis mengevaluasi pengaruh doping Cu terhadap perubahan struktur elektronik, fotoreaktivitas, dan efisiensi degradasi dalam sistem PFC berbasis Cu-TiO₂/ZnO. Pada penelitian ini modifikasi struktur heterojungsi TiO₂/ZnO dengan doping logam Cu dapat menurunkan energi celah pita dan memperluas penyerapan spektrum cahaya hingga wilayah tampak. Metode sol-gel digunakan pada sistem pengolahan ini karena suhu yang relatif tidak terlalu tinggi, metode ini dapat dilakukan dengan mudah tanpa peralatan khusus. Proses dimulai dengan proses pembentukan sol, Dimana partikel padat tersuspensi dalam larutan koloid. Sol berubah menjadi gel, yang memiliki fraksi padat yang lebih besar dari sol melalui pemanasan [21].

Dalam penelitian ini, digunakan TiO₂-Cu/ZnO sebagai fotokatalis dalam sistem PFC dengan metode sol-gel pada ruang ganda untuk meningkatkan efektivitas degradasi *methylene blue*. Efektivitas degradasi dianalisis dengan Spektrofotometer UV-Vis untuk mengamati karakteristik absorpsi material. Selain itu, dilakukan variasi konsentrasi NaClO sebagai oksidator untuk mengevaluasi pengaruhnya terhadap efisiensi degradasi. Karakterisasi material dilakukan untuk mengetahui sifat morfologi, struktur, dan optik dari fotokatalis yang dihasilkan. Karakterisasi morfologi dilakukan menggunakan *Scanning Electron Microscope* (SEM) untuk mengamati bentuk dan ukuran partikel, sedangkan sifat optik dianalisis menggunakan UV-Vis *Diffuse Reflectance Spectroscopy* (DRS) untuk menentukan nilai *band gap* material. Hasil penelitian ini

diharapkan dapat memberikan kontribusi dalam pengembangan metode pengolahan limbah pewarna yang lebih efektif dan berkelanjutan.

2. Metode

Bahan dan Reagen Kimia

Methylene blue ($C_{16}H_{18}N_3SCl$, Merck), ZnO (Zink Oksida, p.a), TiO_2 (Titanium Dioksida, p.a), KCl (Kalium Klorida, p.a), NaClO (Natrium Hipoklorit, p.a), agar, aquades, pelat Grafit, kabel, tembaga (II) asetat monohidrat ($Cu(CH_3COO)_2 \cdot H_2O$), isopropil alkohol, polietilen glikol 400 (PEG 400), monoethanolamine, plat Kaca ukuran 5x3 ketebalan 3 mm.

Preparasi Fotoanoda Cu-TiO₂/ZnO

Tahap sintesis material fotoanoda menggunakan metode sol-gel: ZnO sebanyak 2,743 gram dalam 50 mL isopropil alkohol diaduk menggunakan *magnetic stirrer*. Monoethanolamine sebanyak 1,4 mL ditambahkan, pengadukan dilakukan selama 45 menit hingga terbentuk sol. Sol yang telah terbentuk kemudian didiamkan selama satu malam. polietilen glikol 400 (PEG 400) dicampurkan ke dalam larutan sol ZnO, dan campuran diaduk hingga homogen selama 45 menit. Campuran dikeringkan didalam oven pada suhu 150 °C selama 2 jam. Pasta ZnO yang telah homogen diaplikasikan pada plat kaca berukuran 5 x 3 cm dengan ketebalan 3 mm. Proses aplikasi dilakukan menggunakan metode *doctor blade*, kemudian mengeringkannya dalam oven pada suhu 200 °C selama 2 jam.

Pembuatan TiO_2 yang didoping tembaga (Cu) dilakukan dengan metode dan kondisi operasi yang hampir mirip pada sebelumnya. Sebanyak 2,743 gram TiO_2 dilarutkan dalam 50 mL isopropil alkohol dan aduk selama 45 menit. Setelah itu, sebanyak 0,173 gram tembaga (II) asetat monohidrat, yang merupakan 5% dari berat TiO_2 , ditambahkan. Sebanyak 1,4 mL *monoethanolamine* kemudian ditambahkan, dan pengadukan diteruskan selama 45 menit hingga terbentuk sol. Sol yang telah terbentuk didiamkan selama satu malam. Pada tahap berikutnya, sebanyak 2 gram (4,4 mL) polietilen glikol 400 (PEG 400) dicampurkan dan diaduk hingga homogen untuk dioven pada suhu 150°C selama 2 jam. Aplikasikan pada plat kaca berukuran 5 x 3 cm dengan ketebalan 3 mm, yang sebelumnya telah dilapisi dengan material ZnO dan dikeringkan di dalam oven pada suhu 200°C selama 2 jam.

Preparasi Pelat Katoda

Graphite plate digunakan sebagai material pada katoda ketebalan 0,2 cm dan dengan ukuran 5,0 x 4,0 cm. *Graphite plate* yang sudah disesuaikan dengan ukuran, akan dicelupkan ke dalam larutan NaClO, larutan yang digunakan sebanyak 100, 180, dan 200 mL. Selanjutnya larutan NaClO ditambahkan dengan aquades sebanyak 800 mL. Konsentrasi akhir larutan adalah 125, 225, dan 250 mL/L.

Preparasi Jembatan Garam

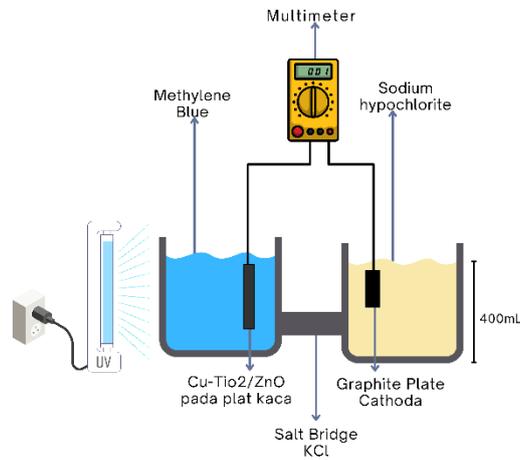
Pembuatan jembatan garam dilakukan dengan menggunakan KCl dan agar. Masukkan 25 ml aquades dan KCl sebanyak 1,86 gram serta agar sebanyak 0,96 gram. Aduk dan panaskan dengan menggunakan *magnetic stirrer*.

Preparasi Larutan *Methylene Blue*

Pembuatan larutan *methylene blue*: Larutan stok 100 mL *methylene blue* 1000 ppm dibuat dengan melarutkan 0,10 gram bubuk *methylene blue* dalam 100 mL air suling. Untuk membuat larutan 10 ppm, ambil 10 mL larutan stok, tambahkan 15 mL HCl 10%, lalu tambahkan akuades hingga volume mencapai 1.000 mL. Pembuatan larutan dengan variasi 5, 10 dan 15 ppm dapat melarutkan *methylene blue*, aquadest dan HCl.

Pembuatan PFC Ruang Ganda

PFC *Dual Chamber*: Gambar 1 menunjukkan fotokatalis ruang ganda menggunakan dua larutan sebagai katoda yaitu larutan NaClO dengan variasi konsentrasi 125, 225, dan 250 mL/L dan anoda yaitu larutan *methylene blue* dengan variasi konsentrasi 5 ppm, 10 ppm dan 15 ppm. Ruang katoda diisi sebanyak 400 mL larutan. Dua ruang berbeda dihubungkan dengan jembatan garam. *Graphite plate* dimasukkan ke dalam larutan katoda dan material Cu-TiO₂/ZnO dimasukkan pada larutan anoda. Multi meter dipasang untuk mengukur tegangan dengan bantuan UV 100 W sebagai sumber cahaya. Tegangan dari PFC ruang ganda dicatat setelah kedua elektroda dimasukkan selama 40 menit, 80 menit, dan 120 menit sampai larutan *methylene blue* mulai terdegradasi.



Gambar 1. Fotokatalis *dual chamber*

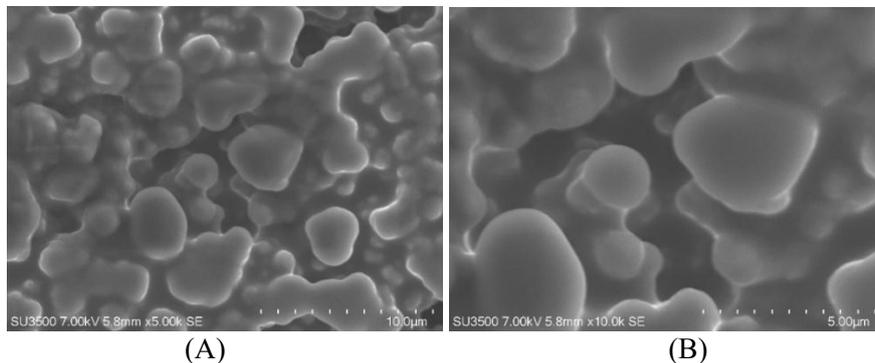
Karakterisasi Fotokatalis

Karakterisasi material Cu-TiO₂/ZnO dilakukan menggunakan *Scanning Electron Microscope* untuk mengetahui bentuk, ukuran partikel dan tingkat aglomerasi. Model SU3500 (Hitachi, Jepang), dengan resolusi 6.0 mm pada 7,00 kV dan perbesaran 10.0k. Sifat optik dari material fotokatalis Cu-TiO₂/ZnO hasil sintesis dikarakterisasi menggunakan metode *UV-Vis Diffuse Reflectance Spectroscopy* (DRS). Karakterisasi ini bertujuan untuk mengevaluasi kemampuan penyerapan cahaya serta menentukan nilai energi celah pita dari material. Model Cary 60 (China), dengan rentang panjang gelombang 200-830 nm. Pengukuran absorbansi *methylene blue* untuk menghitung efisiensi degradasi menggunakan spektrofotometer UV-Visible model V-730 (Jasco, Jepang), dengan rentang panjang gelombang 300-700 nm.

3. Hasil

Karakterisasi Semikonduktor Cu-TiO₂/ZnO Menggunakan SEM (*Scanning Electron Microscope*)

Material semikonduktor Cu-TiO₂/ZnO dianalisis dengan karakterisasi SEM untuk mengetahui morfologi permukaan, komposisi sampel, diameter dan distribusi partikel. Analisis dilakukan dengan pembesaran sampel 5.000x (5 μm) dan 10.000x (10 μm) wujud asli dan akselerasi electron beam sebesar 7,00kV. Hasil SEM terlihat pada Gambar 2. Pembesaran sampel 5.000x (5 μm) bertujuan pada skala tampilan yang lebih luas untuk melihat bentuk dan mengamati penyebaran aglomerasi, sedangkan pembesaran 10.000x (10 μm) menghasilkan skala yang lebih sempit dan fokus pada beberapa artikel untuk mendapatkan ukuran pada partikel.

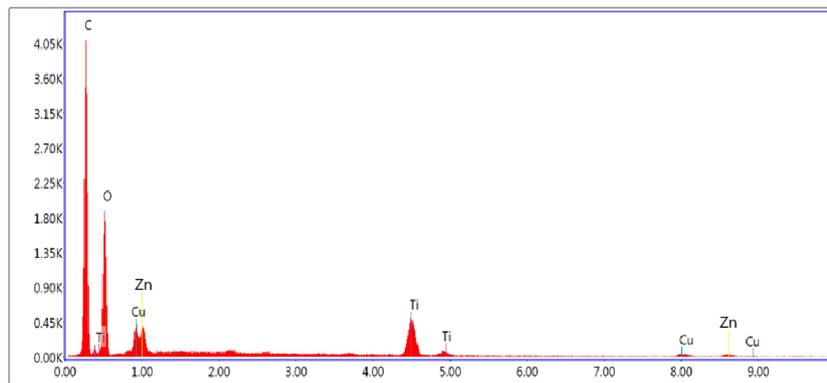


Gambar 2. SEM Cu-TiO₂/ZnO pembesaran (A) 5.000x (B) 10.000x

Proses sintesis yang dilakukan dengan menggunakan prekursor tembaga II asetat, yang dilarutkan dengan isopropil alkohol dan TiO₂ dilapiskan pada permukaan ZnO yang telah dilapiskan dengan adanya proses kalsinasi. Doping ion Cu₂₊ kedalam struktur TiO₂ dapat menyebabkan perubahan morfologi dan struktur kristal. Berdasarkan hasil karakterisasi menggunakan SEM, diketahui bahwa morfologi partikel cenderung *sphere* atau bulat. Partikel yang dihasilkan cenderung tidak merata karena aglomerasi oleh material komposit. Aglomerasi merupakan proses penggumpalan dari partikel-partikel yang kecil atau halus menjadi partikel yang besar. Penyebab utama aglomerasi meliputi luas permukaan yang besar, tegangan permukaan, gaya tarik antar

nanopartikel serta proses oksidasi [22]. Hal ini terjadi karena TiO_2 dalam bentuk nanopartikel tidak stabil, sehingga secara alami akan bergabung dengan partikel lain hingga mencapai kondisi yang lebih stabil [23].

Hasil penelitian yang dilakukan oleh Sondezi dkk, (2024) menunjukkan bahwa morfologi pada TiO_2 murni terlihatnya partikel-partikel berbentuk tidak beraturan yang tampak seperti kumpulan yang menyatu [22]. Morfologi setelah ditambahkan Cu menunjukkan ukuran partikel yang bentuknya tidak beraturan tampak lebih besar tetapi aglomerasi berkurang. Penurunan disebabkan oleh berkurangnya gaya tarik antarpartikel, sehingga nanopartikel dapat terdistribusi lebih merata [22], [24]. Hasil SEM menunjukkan bahwa bentuk morfologi ZnO seperti struktur heksagonal (*wurtzite*), tidak terlihat. Tidak terlihatnya bentuk heksagonal ZnO ini kemungkinan oleh beberapa faktor, seperti lapisan Cu-TiO₂ yang terlalu tebal sehingga menutupi permukaan ZnO dan mengubah morfologi material secara keseluruhan. Selain itu, Cu yang berinteraksi dengan permukaan ZnO dapat mengganggu struktur kristalnya. Interaksi ini memungkinkan Cu berikatan dengan atom-atom permukaan ZnO, sehingga mengubah sifat permukaan [25]. Struktur *wurtzite* ZnO umumnya memberikan kestabilan morfologi melalui distribusi partikel yang seragam serta peningkatan luas permukaan spesifik. Oleh karena itu, hilangnya fitur structural khas ZnO dapat berimplikasi terhadap kinerja fotokatalitik, terutama jika lapisan penutup menghambat transfer muatan atau mengurangi eksposur permukaan aktif ZnO.



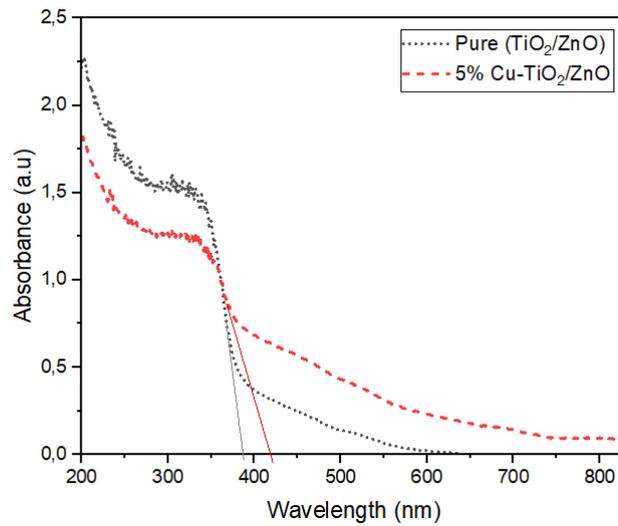
Gambar 3. Komposisi SEM Cu-TiO₂/ZnO

Proses sintesis yang dilakukan dengan menggunakan prekursor tembaga II asetat, yang dilarutkan dengan isopropil alkohol dan TiO_2 dilapiskan pada permukaan ZnO yang telah dilapiskan dengan adanya proses kalsinasi. Doping ion Cu_{2+} kedalam struktur TiO_2 dapat menyebabkan perubahan morfologi dan struktur kristal sehingga memberikan morfologi yang berbentuk *sphere*. Morfologi hasil penelitian dilakukan pengukuran diameter sampel secara manual dengan memanfaatkan scale bar sebagai acuan pada Gambar 2. Selanjutnya diameter partikel diukur langsung menggunakan penggaris, kemudian dikalikan dengan rasio scale bar dan dibagi dengan konversi scale bar pada cm. Hasil analisis SEM menunjukkan ukuran partikel atau struktur pada permukaan material bervariasi, dengan dimensi terkecil sekitar 0,22 μm hingga terbesar mencapai 4,33 μm . Namun bentuk dan ukuran partikel cenderung tidak bervariasi, disebabkan oleh pensubstitusi Ti^{4+} oleh ion Cu^{2+} yang tidak hanya menyebabkan kekosongan oksigen akibat efek kompensasi muatan, tetapi juga memicu penataan ulang atom dalam struktur material [26]. Hal ini menyebabkan munculnya cacat permukaan pada partikel yang mempengaruhi ukuran dan bentuknya. Penataan ulang terjadi untuk mengkompensasi kekurangan muatan sehingga dapat mempengaruhi pergeseran celah energi dan deformasi kisi pada material tersebut [26], [27].

Karakterisasi Semikonduktor Cu-TiO₂/ZnO Menggunakan UV-VIS *Diffuse Reflectance Spectroscopy* (DRS)

Analisis UV-Vis DRS (*Diffuse Reflectance Spectroscopy*) bertujuan untuk mengidentifikasi serapan sinar dan energi celah pita (*band gap*) pada semikonduktor Cu-TiO₂/ZnO. Uji ini akan menghasilkan nilai persen reflektansi (%R) pada panjang gelombang tertentu dan *absorbance*. Pada Gambar 3 terlihat bahwa grafik material *pure* (TiO_2/ZnO) memiliki penyerapan foton dengan penurunan absorbansi pada 387,45 nm. Panjang gelombang ini termasuk dalam wilayah sinar ultraviolet (200-400 nm). Hal ini menunjukkan bahwa material *pure* (TiO_2/ZnO) memiliki *band gap* yang besar, sehingga penyerapan foton terbatas pada wilayah UV. Sedangkan pada 5% Cu-TiO₂/ZnO menunjukkan hasil penyerapan foton meningkat dengan panjang gelombang hingga 418,53 nm, yang termasuk dalam wilayah sinar tampak (400-800 nm). Hal ini mengindikasikan bahwa penambahan 5% Cu telah mempersempit *band gap* energi. Penyempitan celah pita menunjukkan bahwa ion Cu berhasil masuk ke dalam struktur TiO_2/ZnO , yang menyebabkan perubahan pada

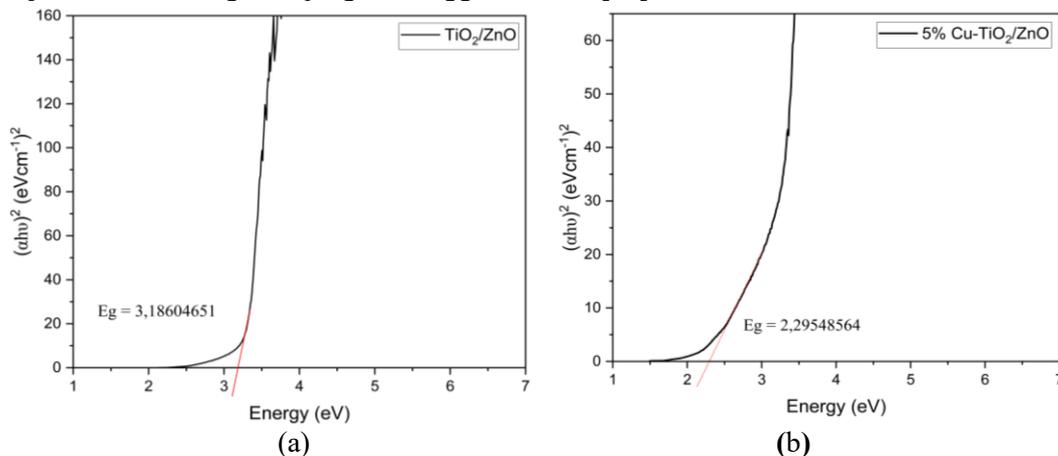
sifat elektronik material dan mengubah *heterojunction* tipe II menjadi *heterojunction* skema Z antara TiO₂ dan ZnO [28]. Dalam *heterojunction* skema Z, Cu merupakan *electron mediator* yang berfungsi mempercepat transfer electron, dan sebagai perangkap untuk mencegah *electron* dan *hole* bergabung kembali atau rekombinasi [29]. Kemampuan Cu sebagai *electron mediator* didukung oleh muatan positif pada Cu, yang menarik *electron* yang bermuatan *negative*.



Gambar 4. Spektra UV-Vis DRS TiO₂/ZnO dan Cu-TiO₂/ZnO

Penggabungan kedua material yaitu ZnO dengan *band gap* 3,37 eV dan TiO₂ dengan *band gap* 3,25 eV mengalami penyempitan energi *band gap* menjadi 3,18 eV [11], [30]. Grafik plot UV-VIS DRS pada Gambar 4 menunjukkan hubungan antara energi foton (eV) dengan nilai absorbansi untuk material *pure* (TiO₂/ZnO) dan 5% Cu-TiO₂/ZnO. Dari grafik tersebut, nilai energi *band gap* didapatkan dengan mengekstrapolasi bagian linear kurva menuju sumbu x (energi foton). Untuk material *pure* (TiO₂/ZnO), didapatkan *band gap* material sebesar 3,18 eV yang menunjukkan bahwa material ini membutuhkan energi foton yang relatif tinggi untuk memicu transisi *electron* dari pita valensi ke pita konduksi. Nilai *band gap* ini mengindikasikan bahwa material tersebut aktif di wilayah sinar ultraviolet (UV) yaitu 3,1-12,4 eV [31]. Penambahan Cu sebesar 5% pada material komposit Cu-TiO₂/ZnO, didapatkan nilai *band gap* menurun menjadi 2,29 eV.

pergeseran panjang gelombang absorbansi ke arah yang lebih besar (*red shift*), sehingga material ini dapat menyerap cahaya di spektrum yang lebih luas termasuk cahaya tampak. Pergeseran ini terjadi karena doping Cu menurunkan energi yang dibutuhkan untuk transisi *electron*. Fenomena pergeseran merah dan penurunan celah pita ini sejalan dengan temuan Sahu dan Biswas yang melaporkan penurunan energi celah pita TiO₂ dari 3,3 eV menjadi 2,51 eV dengan doping Cu hingga 15 wt%. [26].

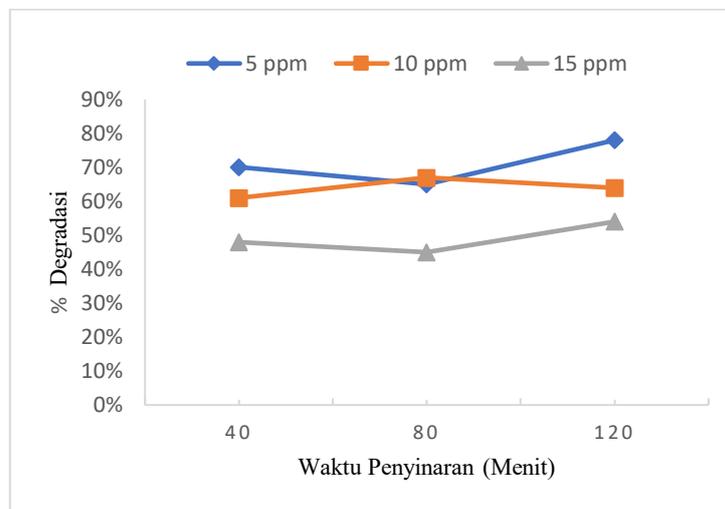


Gambar 5. Plot Tauc untuk (αhv)² versus energy (hv) untuk preparasi (a) TiO₂/ZnO, (b) Cu(5%)-TiO₂/ZnO

Pengaruh Konsentrasi *Methylene Blue* dan Lama Penyinaran terhadap % Degradasi

Pengaruh konsentrasi *methylene blue* terhadap laju degradasi dilakukan dengan membuat variasi konsentrasi 5, 10, 15 ppm pada ruang anoda dengan material semikonduktor Cu-TiO₂/ZnO selama rentang

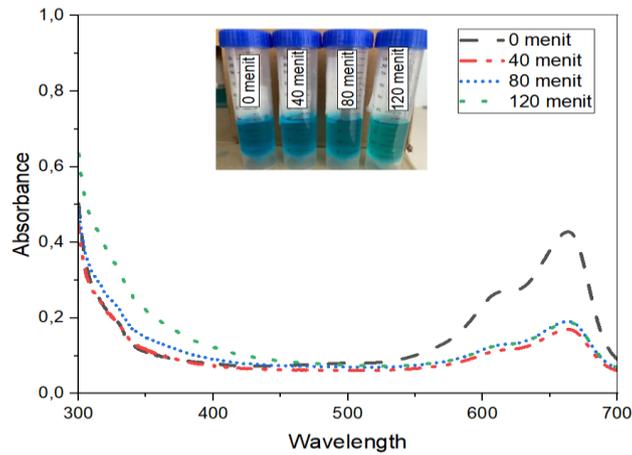
waktu 0, 40, 60 dan 120 menit. Gambar 5 menunjukkan hubungan waktu penyinaran terhadap laju degradasi. Kurva menunjukkan bahwa persentase degradasi meningkat seiring dengan meningkatnya waktu penyinaran sinar UV dengan waktu yang dihasilkan terjadi dalam waktu 60 dan 120 menit berlaku terhadap semua konsentrasi *methylene blue* yang digunakan. Kurva juga menunjukkan pengaruh konsentrasi *methylene blue* terhadap persentase degradasi dengan membuat konsentrasi *methylene blue* yaitu 5, 10 dan 15 ppm menunjukkan bahwa semakin besar konsentrasi *methylene blue* maka laju degradasi semakin rendah, hal ini serupa dengan temuan [32] yang melaporkan hasil penyinaran dengan penurunan konsentrasi zat warna menunjukkan hasil mencapai 90%, bahwa peningkatan konsentrasi *methylene blue* menyebabkan panjang jalur foton yang menyinari larutan sehingga mengurangi intensitas cahaya yang diperlukan untuk mencapai katalis. Akibatnya, hanya sebagian kecil cahaya yang efektif dalam proses fotokatalisis dan laju degradasi *methylene blue*.



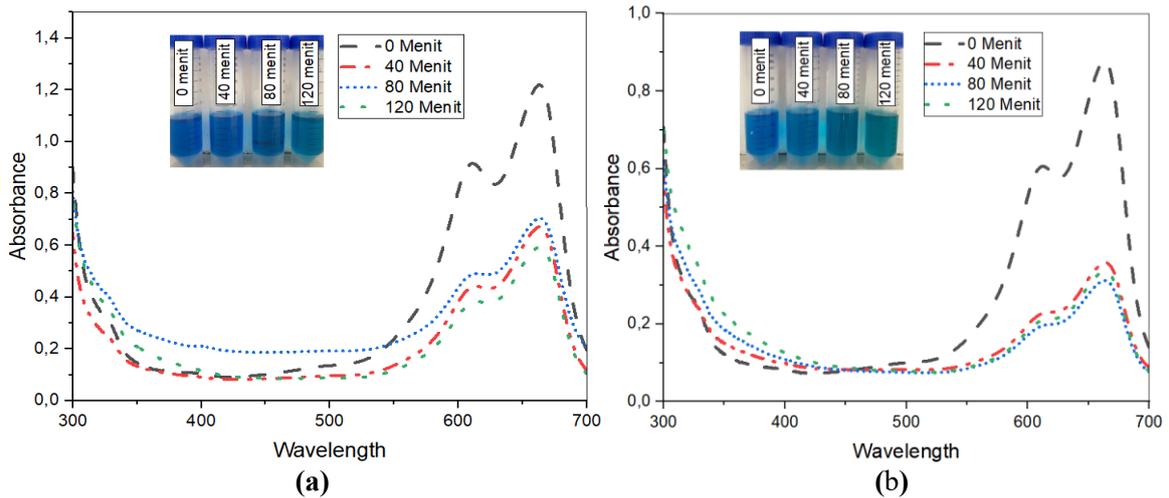
Gambar 6. Kurva hubungan antara lama penyinaran terhadap % degradasi pada konsentrasi *methylene blue*

Gambar 6 menunjukkan terjadinya perubahan warna pada waktu 80-120 menit, molekul MB terurai lebih banyak sehingga warna biru memudar dan sebagian besar molekul MB telah terdegradasi. Perubahan warna berupa biru menuju tosca dan bening yang disebabkan oleh degradasi molekul MB melalui mekanisme fotokatalis dengan diinduksi oleh cahaya. Persentase degradasi tertinggi pada lama penyinaran 120 menit yaitu 78%, lamanya penyinaran memiliki peranan penting dalam menaikkan persentase degradasi warna. Lamanya waktu penyinaran oleh sinar UV ($h\nu$) membuktikan bahwa adanya interaksi antara material komposit Cu-TiO₂/ZnO dengan *methylene blue* sehingga menyebabkan spesies $h\nu^+$ atau radikal $\bullet\text{OH}$ yang terbentuk pada permukaan fotokatalis semakin banyak dan interaksi antara fotokatalis dengan *methylene blue* juga semakin lama sehingga akan meningkatkan efektivitas fotodegradasi. Fenomena lama penyinaran ini sejalan dengan temuan [33], yang melaporkan lamanya penyinaran dalam penelitian ini yaitu 360 menit menghasilkan yang terbaik.

Hasil perhitungan persentase pada variasi MB 10 ppm ditunjukkan oleh Gambar 7 oleh sampel *methylene blue* yang dianalisis dengan menggunakan spektrofotometer UV-VIS. Hasil menunjukkan pada menit 40 dapat mendegradasi 61%, Pada menit ke 80 mengalami kenaikan yaitu 67%. Akan tetapi pada menit ke 120 hasil mengalami penurunan yaitu 64%. Penelitian yang dilakukan oleh [34] juga mengalami penurunan pada persentase degradasi *methylene blue* dengan didapatkan waktu optimum pada 60 menit. Waktu yang melebihi waktu optimum atau waktu penyinaran yang berlebihan pada degradasi akan menyebabkan penurunan hasil degradasi yang menghasilkan produk teradsorp cukup banyak dan menghalangi kontak langsung antara fotokatalis dengan sinar UV. Selain itu, interaksi antara fotokatalis dan molekul MB yang belum terdegradasi juga terganggu [34]. Sedangkan pada variasi MB 15 ppm menunjukkan persentase degradasi tertinggi di hasilkan pada waktu penyinaran 120 menit dengan hasil 54%, 80 menit dengan hasil 45% dan pada 40 menit dengan hasil 48%.



Gambar 7. Grafik spektrum UV-Vis methylene blue 5 ppm



Gambar 8. Grafik spektrum UV-Vis methylene blue (a) MB 10 ppm (b) MB 15 ppm

Uji Kinerja Fotokatalis

Tegangan yang dihasilkan mengalami penurunan pada 80 sampai 120 dengan hasil penurunan yang signifikan pada akhir menuju 120 menit, penurunan ini dapat disebabkan karena material komposit $\text{TiO}_2\text{-Cu/ZnO}$ yang luruh sehingga tegangan yang dihasilkan dari material tersebut mulai mengalami penurunan. Pada Tabel 1 menunjukkan menit 0 sampai 40 material belum terlalu mengalami luruh sehingga tegangan yang dihasilkan cukup baik. Selain itu dari hasil yang didapatkan pada *methylene blue* 5, 10 dan 15 ppm dengan variasi konsentrasi NaClO yaitu 125, 225 dan 250 mL/L mengalami penurunan seiring dengan meningkatnya konsentrasi NaClO . Perbedaan tegangan yang dihasilkan dapat dipengaruhi oleh penggunaan material semikonduktor dan morfologinya, sehingga mempengaruhi pada luas permukaan dan efisiensi penyerapan cahaya. Namun, variasi hasil dengan tegangan lebih rendah, menunjukkan adanya faktor lain yang memengaruhi seperti ketebalan lapisan fotokatalis yang mungkin terlalu tebal atau tipis sehingga menghambat transfer elektron. Faktor eksternal, seperti intensitas cahaya, pH, dan konsentrasi larutan elektrolit, juga memengaruhi efisiensi sistem.

Pada penelitian yang telah dilakukan penggunaan variasi NaClO dengan konsentrasi 250 mL/L tidak menghasilkan tegangan yang lebih tinggi, kemungkinan besar disebabkan oleh beberapa faktor, terutama terkait saturasi elektron di ruang katoda. Namun, fenomena tegangan yang dihasilkan dari PFC ruang ganda pada temuan [10], menunjukkan hasil terbaik pada variasi konsentrasi larutan 250 mL/L , konsentrasi lainnya yaitu 125 dan 375 mL/L menghasilkan tegangan yang lebih rendah. Kemungkinan disebabkan oleh saturasi elektron ini berarti katoda telah menerima banyak elektron yang tidak dapat lagi segera direaksikan dengan ion ClO^- . Akibatnya, aliran elektron yang berasal dari anoda menuju katoda melambat, karena kapasitas katoda untuk menampung dan mereaksikan elektron telah mencapai batasnya. Kapasitas katoda untuk mereaksikan elektron tergantung pada beberapa faktor, seperti luas permukaan katoda dan kemampuan materialnya untuk menerima dan melepaskan elektron. Fenomena tegangan yang dihasilkan dari PFC ruang ganda pada temuan

[10], menunjukkan hasil terbaik pada variasi konsentrasi larutan 250 mL/L, konsentrasi lainnya yaitu 125 dan 375 mL/L menghasilkan tegangan yang lebih rendah.

Tabel 1. Hasil tegangan fotokatalis

Konsentrasi <i>Methylene Blue</i>	Konsentrasi NaClO (mL/L)	Waktu Penyinaran		
		40 Menit (Volt)	80 Menit (Volt)	120 Menit (Volt)
5 ppm	125	0,636	0,603	0,588
	225	0,672	0,648	0,621
	250	0,402	0,249	0,186
10 ppm	125	0,246	0,240	0,228
	225	0,808	0,720	0,736
	250	0,402	0,249	0,186
10 ppm	125	0,297	0,291	0,312
	225	0,342	0,312	0,303
	250	0,252	0,237	0,252

Logam natrium (Na) bereaksi dengan air (H₂O) dalam reaksi eksotermik, menghasilkan larutan natrium hidroksida (NaOH) dan gas hidrogen (H₂) pada persamaan (1) dan (2). Reaksi ini terjadi karena sifat natrium sebagai logam alkali yang sangat reaktif, terutama dalam kontak dengan air sehingga menyebabkan korosi pada grafit dan mengganggu proses elektrokimia. Ketika natrium bersentuhan dengan air, melepaskan elektron untuk membentuk ion natrium (Na⁺), sementara molekul air terpecah, menghasilkan ion hidroksida (OH⁻) yang akan meningkatkan pH elektrolit sehingga pH di katoda akan menjadi basa dan menghasilkan gas hidrogen.

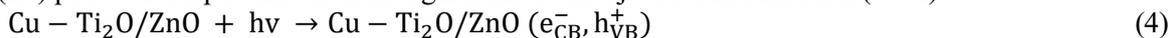


Ion hipoklorit (ClO⁻) menerima elektron yang dilepaskan oleh anoda dan bereaksi dengan air membentuk ion klorida (Cl⁻) dan ion hidroksida (OH⁻). Ion klorida (Cl⁻) yang terbentuk merupakan produk yang stabil, sedangkan ion hidroksida (OH⁻) yang terbentuk meningkatkan pH larutan di katoda menjadi basa yang dapat menghambat proses elektrokimia yang terjadi di katoda, sehingga efisiensi transfer elektron dari anoda ke katoda menurun.



Elektrolit dalam fotokatalis berperan sebagai media penghantar ion, khususnya antara anoda dan katoda. NaClO sebagai elektrolit menyediakan ion ClO⁻ dalam reaksi elektrokimia di katoda. Jika ion ClO⁻ yang tersedia sudah terlalu banyak, maka akan menyebabkan penurunan kecepatan reaksi. Sehingga, penambahan ClO⁻ tidak dapat meningkatkan laju transfer elektron atau pembangkitan daya, karena elektron yang tersedia sudah tidak dapat terpakai secara efektif. Kondisi jenuh ini menyebabkan reaksi oksidasi ClO⁻ di katoda menjadi kurang efisien dalam mendukung pembangkitan daya dan degradasi *methylene blue* [10].

Secara keseluruhan, mekanisme kerja pada penelitian PFC pada ruang ganda dengan komposit semikonduktor Cu-TiO₂/ZnO yang disinari oleh sinar UV, menyebabkan pasangan *electron-hole* terbentuk, *electron* akan bergerak melalui sirkuit eksternal dan *hole* dalam proses oksidasi. Jembatan garam yang menghubungkan kedua ruang berfungsi menjaga keseimbangan ion. Energi cahaya menyebabkan eksitasi elektron dari pita valensi (VB) ke pita konduksi (CB), membentuk pasangan *electron-hole* (h⁺) [35], [36], [37]. *Hole* (h⁺) pada VB berpotensi untuk menghidroksida menjadi radikal hidoksil (•OH).



Pasangan yang terbentuk *electron* (e⁻) dan *hole* (h⁺). *Hole* (h⁺) pada VB berpotensi untuk menghidroksida menjadi radikal hidoksil (OH).



Elektron yang tereksitasi foto bermigrasi ke katode. Senyawa radikal hidoksil (•OH) yang dihasilkan tersebut merupakan oksidator kuat yang dapat mendegradasi senyawa Metilen Biru yang ada disekitar permukaan Cu-TiO₂/ZnO menjadi senyawa terdegradasi CO₂, dan H₂O



Sementara itu, melaporkan bahwa ZnO memiliki fotokatalitik yang lebih baik dibandingkan TiO₂ dalam degradasi azo dye dibawah sinar matahari, namun belum mengintegrasikan doping logam seperti Cu. Oleh karena itu, modifikasi struktur semikonduktor TiO₂/ZnO dengan doping Cu dalam penelitian ini dapat mendegradasi pewarna dan menjadi potensi dalam aplikasi PFC ruang ganda.

4. Kesimpulan

Penelitian ini menunjukkan keberhasilan komposit semikonduktor Cu-TiO₂/ZnO yang disintesis dengan metode sol-gel memiliki aktivitas fotokatalitik efektif dalam degradasi *methylene blue*. Karakterisasi material semikonduktor SEM menunjukkan partikel berbentuk bulat dengan ukuran diameter pada 0,222–4,333 μm. Konsentrasi *methylene blue*, NaClO, dan waktu penyinaran mempengaruhi efektivitas degradasi, dengan degradasi tertinggi 78% pada 5 ppm *methylene blue* dan 225 mL/L NaClO setelah 120 menit yang dianalisis dengan spektrofotometer UV-VIS. Hasil UV-Vis DRS menunjukkan penambahan Cu pada TiO₂/ZnO menurunkan *band gap* energi dari 3,18 eV menjadi 2,29 eV serta meningkatkan aktivitas fotokatalitik. Berdasarkan hasil yang telah diperoleh, diperlukan penelitian lanjutan untuk menentukan konsentrasi NaClO yang paling optimal untuk stabilitas kinerja fotokatalis dan perlunya pengujian pada jenis polutan lainnya dan kondisi operasi yang lebih kompleks untuk memperluas potensi aplikasi dalam pengolahan limbah.

5. Konflik Kepentingan

Semua penulis tidak memiliki konflik kepentingan (*conflict of interest*) pada publikasi artikel ini.

Daftar Pustaka

- [1] H. Masoumbeigi dan A. Rezaee, "Removal of methylene blue (MB) dye from synthetic wastewater using UV/H₂O₂ advanced oxidation process," *Journal of Health Policy and Sustainable Health*, vol. 2, no. 1, 2015.
- [2] P. Faber, A. Ronald, dan B. W. Millar, "Methylthioninium chloride: pharmacology and clinical applications with special emphasis on nitric oxide mediated vasodilatory shock during cardiopulmonary bypass," Juni 2005.
- [3] M. Ikram *dkk.*, "Biodegradation of azo dye methyl red by pseudomonas aeruginosa: optimization of process conditions," *Int J Environ Res Public Health*, vol. 19, no. 16, Agu 2022.
- [4] M. A. Mahmoud, A. Poncheri, Y. Badr, M. G. Abd, dan E. Wahed, "Photocatalytic degradation of methyl red dye."
- [5] G. Derouich, S. Alami Younssi, J. Bennazha, J. A. Cody, M. Ouammou, dan M. El Rhazi, "Development of low-cost polypyrrole/sintered pozzolan ultrafiltration membrane and its highly efficient performance for congo red dye removal," *J Environ Chem Eng*, vol. 8, no. 3, Jun 2020.
- [6] K. Saini *dkk.*, "Effective utilization of discarded reverse osmosis post-carbon for adsorption of dyes from wastewater," *Environ Res*, vol. 231, Agu 2023.
- [7] R. Jamee dan R. Siddique, "Biodegradation of synthetic dyes of textile effluent by microorganisms: An environmentally and economically sustainable approach," *Eur J Microbiol Immunol (Bp)*, vol. 9, no. 4, hlm. 114–118, Des 2019.
- [8] K. Sharma, S. Pandit, A. S. Mathuriya, P. K. Gupta, K. Pant, dan D. A. Jadhav, "Microbial electrochemical treatment of methyl red dye degradation using Co-culture method," *Water (Switzerland)*, vol. 15, no. 1, Jan 2023.
- [9] M. W. Kee, S. M. Lam, J. C. Sin, H. Zeng, dan A. R. Mohamed, "Explicating charge transfer dynamics in anodic TiO₂/ZnO/Zn photocatalytic fuel cell for ameliorated palm oil mill effluent treatment and synchronized energy generation," *J Photochem Photobiol A Chem*, vol. 391, Mar 2020.
- [10] A. C. K. anak Niang, J. C. Liu, dan M. G. Tay, "Electrochemical deposition (ECD) of ZnO as the photoanode in dual-chamber photocatalytic fuel cell (PFC) for methyl red degradation," *Adv Mater Interfaces*, vol. 10, no. 12, Apr 2023.
- [11] T. Marimuthu, N. Anandhan, R. Thangamuthu, dan S. Surya, "Facile growth of ZnO nanowire arrays and nanoneedle arrays with flower structure on ZnO-TiO₂ seed layer for DSSC applications," *J Alloys Compd*, vol. 693, 2017.
- [12] A. K. Brave, S. M. Gadegone, M. R. Lanjewar, dan R. B. Lanjewar, "Synthesis of ZnO nanomaterial by precipitation method and its characterization," *International Journal of Chemical and Physical Sciences*, vol. 4, 2015.
- [13] S. Aroob *dkk.*, "Green synthesis and photocatalytic dye degradation activity of CuO nanoparticles," *Catalysts*, vol. 13, no. 3, 2023.
- [14] T. Marimuthu, N. Anandhan, R. Thangamuthu, dan S. Surya, "Facile growth of ZnO nanowire arrays and nanoneedle arrays with flower structure on ZnO-TiO₂ seed layer for DSSC applications," *J Alloys Compd*, vol. 693, 2017, doi: 10.1016/j.jallcom.2016.09.260.
- [15] A. K. Brave, S. M. Gadegone, M. R. Lanjewar, dan R. B. Lanjewar, "Synthesis of ZnO Nanomaterial by Precipitation Method and its Characterization," *International Journal of Chemical and Physical Sciences*, vol. 4, 2015.

- [16] S. Aroob *dkk.*, “Green synthesis and photocatalytic dye degradation activity of CuO nanoparticles,” *Catalysts*, vol. 13, no. 3, 2023, doi: 10.3390/catal13030502.
- [17] H. Ahmad Rafeaie, N. F. Mohd Yusop, N. F. Azmi, N. S. Abdullah, dan N. I. T. Ramli, “Photocatalytic degradation of methylene blue dye solution using different amount of ZnO as a photocatalyst,” *Science Letters*, vol. 15, no. 1, hlm. 1, Jan 2021.
- [18] A. C. K. anak Niang, J. C. Liu, dan M. G. Tay, “Electrochemical deposition (ECD) of ZnO as the photoanode in dual-chamber photocatalytic fuel cell (PFC) for methyl red degradation,” *Adv Mater Interfaces*, vol. 10, no. 12, Apr 2023.
- [19] N. S. A. Moxsin, Y. P. Ong, L. N. Ho, dan M. G. Tay, “Optimization of photocatalytic fuel cells (PFCs) in the treatment of diluted palm oil mill effluent (POME),” *Journal of Water Process Engineering*, vol. 40, Apr 2021.
- [20] S. M. Lam, J. K. Ooi, M. W. Kee, dan J. C. Sin, “Photocatalytic fuel cell using TiO₂/ZnO/Zn photoanode for greywater and bacteria abatements with power generation concomitantly,” dalam *Key Engineering Materials*, 2019.
- [21] A. Adamu, M. Isaacs, K. Boodhoo, dan F. R. Abegão, “Investigation of Cu/TiO₂ synthesis methods and conditions for CO₂ photocatalytic reduction via conversion of bicarbonate/carbonate to formate,” *Journal of CO₂ Utilization*, vol. 70, Apr 2023.
- [22] N. Sondezi, Z. Njengele-Tetyana, K. P. Matabola, dan T. A. Makhetha, “Sol-gel-derived TiO₂ and TiO₂/Cu nanoparticles: synthesis, characterization, and antibacterial efficacy,” *ACS Omega*, vol. 9, no. 14, hlm. 15959–15970, Apr 2024.
- [23] Nasikhudin, M. Diantoro, A. Kusumaatmaja, dan K. Triyana, “Study on photocatalytic properties of TiO₂ nanoparticle in various pH condition,” dalam *Journal of Physics: Conference Series*, 2018.
- [24] R. Nankya dan K. N. Kim, “Sol-gel synthesis and characterization of Cu-TiO₂ nanoparticles with enhanced optical and photocatalytic properties,” *J Nanosci Nanotechnol*, vol. 16, no. 11, 2016.
- [25] T. M. Abdel-Fattah, A. Wixtrom, K. Zhang, W. Cao, dan H. Baumgart, “Highly uniform self-assembled gold nanoparticles over high surface Area ZnO nanorods as catalysts,” *ECS Journal of Solid State Science and Technology*, vol. 3, no. 10, 2014.
- [26] M. Sahu dan P. Biswas, “Single-step processing of copper-doped titania nanomaterials in a flame aerosol reactor,” *Nanoscale Res Lett*, vol. 6, 2011.
- [27] L. Li *dkk.*, “Surface doping for photocatalytic purposes: relations between particle size, surface modifications, and photoactivity of SnO₂:Zn²⁺ nanocrystals,” *Nanotechnology*, vol. 20, no. 15, 2009.
- [28] H. Li, W. Tu, Y. Zhou, dan Z. Zou, “Z-scheme photocatalytic systems for promoting photocatalytic performance: recent progress and future challenges,” 2016.
- [29] V. K. Landge, C. M. Huang, V. S. Hakke, S. H. Sonawane, S. Manickam, dan M. C. Hsieh, “Solar energy driven Cu-ZnO/TiO₂ nanocomposite photocatalyst for the rapid degradation of congo red azo dye,” *Catalysts*, vol. 12, no. 6, 2022.
- [30] A. Steyermark, “Book review: Kirk-Othmer encyclopedia of chemical technology,” *Microchemical Journal*, vol. 29, no. 2, 1984.
- [31] In S, “Konversi nanoselulosa menjadi gula alkohol dari limbah kulit pisang kepok (*Musa paradisiaca* L.) menggunakan nanokomposit Nife₂O₄/nGO diradiasi dibawah sinar UV,” 2023.
- [32] S. K. Kansal, M. Singh, dan D. Sud, “Studies on photodegradation of two commercial dyes in aqueous phase using different photocatalysts,” *J Hazard Mater*, vol. 141, no. 3, 2007.
- [33] S. Sakthivel, B. Neppolian, M. V. Shankar, B. Arabindoo, M. Palanichamy, dan V. Murugesan, “Solar photocatalytic degradation of azo dye: Comparison of photocatalytic efficiency of ZnO and TiO₂,” *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 77, no. 1, 2003.
- [34] R. L. Vifta, Sutarno, dan Suyanta, “Studi aktifitas fotokatalik MCM-41 teremban Zn pada zat warna metilen biru,” *Jurnal MIPA*, vol. 39, no. 1, 2016.
- [35] R. S. Mukkavilli *dkk.*, “Electrocatalytic activity, phase kinetics, spectroscopic advancements, and photocorrosion behaviour in tantalum nitride phases,” 1 Oktober 2024, *Elsevier Ltd*.
- [36] P. Li *dkk.*, “Approaches for enhancing wastewater treatment of photocatalytic fuel cells: a review,” 1 Mei 2024, *Multidisciplinary Digital Publishing Institute (MDPI)*.
- [37] S. L. Lee *dkk.*, “Exploring the relationship between molecular structure of dyes and light sources for photodegradation and electricity generation in photocatalytic fuel cell,” *Chemosphere*, vol. 209, 2018.