

BAB I PENDAHULUAN

1.1. Latar belakang

Hidroksiapatit merupakan salah satu bahan keramik yang memberikan keuntungan melalui sifat mekaniknya. Peranan penting HAp dalam produksi keramik mendorong Balai Besar keramik mengembangkan penelitian untuk sintesis hidroksiapatit. Hidroksiapatit dengan bahan utama kapur alam yang berasal dari daerah Padalarang dengan rasio Ca/P 1,64 dan terbentuk pada suhu kalsinasi 800°C-950°C [1]. Keberhasilan sintesis HAp Balai Besar Keramik menarik minat untuk analisis lanjutan pada sifat dan aplikasi lain dari hidroksiapatit

Kalsium hidroksiapatit (HAp) merupakan Kalsium Fosfat dengan rumus $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ [2]. Karena struktur kristalnya, HAp memiliki sifat dapat menangkap ion logam, terutama logam bivalen seperti Timbal (Pb), Seng (Zn), dan Kadmium (Cd). Mekanisme penangkapan ion yang memungkinkan terjadi, yaitu pertama pertukaran ion antara kalsium dan bivalen ion dan yang kedua pelarutan dengan presipitasi [3]. Kedua mekanisme tersebut didukung oleh kerangka fleksibel HAp dan karena adanya penempatan ion kalsium pada permukaan kristal eksternal HAp. Selain itu HAp merupakan bahan yang terkenal karena biokompatibilitasnya dan kapasitas dalam menyerap molekul pada permukaannya. Karena sifat ini, HAp digunakan untuk remediasi lingkungan, untuk menghilangkan logam berat dari air limbah dan tanah yang terkontaminasi [4].

Sifat hidroksiapatit yang telah dipaparkan memberikan arahan pada aplikasi berbasis lingkungan yaitu penetralan pada limbah cair. Penetralan limbah menggunakan hidroksiapatit melalui fotokatalisis sudah dilakukan pada penelitian sebelumnya [5]. Fotokatalisis adalah istilah umum yang mengacu pada fotoreaksi yang lajunya meningkat karena aksi katalis [6]. Reaksi fotokatalitik dapat bersifat homogen atau heterogen. Fotokatalisis yang diterapkan pada hidroksiapatit yaitu katalis heterogen dimana hidroksiapatit berperan sebagai katalis dan limbah cair

sebagai reaktan. HAp dapat bertindak sebagai fotokatalis harus memiliki pita valensi penuh dan pita konduksi kosong. Ketika disinari dengan cahaya yang energinya sama atau lebih tinggi dari celah pita, sebuah elektron akan loncat dari pita valensi ke pita konduksi, keadaan ini akan menghasilkan pasangan hole-elektron [5]. Kemudian reaksi redoks terjadi dan menghasilkan $\text{OH}\cdot$ yang akan bereaksi dengan senyawa pada limbah.

Celah pita energi untuk hidroksiapatit melalui studi permodelan *Density Functional Theory* (DFT) pernah dilaporkan sebesar 3,45 eV, nilai ini diperoleh karena adanya kekosongan oksigen pada gugus fosfat yang menyebabkan celah pita energi menjadi lebih kecil [7]. Hidroksiapatit yang kehilangan gugus OH akan menghasilkan nilai celah pita di kisaran 1,6 eV dan 2,4 eV. Pembentukan kekosongan seperti itu akan disukai oleh lingkungan pereduksi, karena adanya molekul organik yang berasal dari kalsium asetat. Nilai celah pita tersebut menghasilkan panjang gelombang yang sesuai dengan rentang panjang gelombang cahaya tampak [5]. Namun HAp bebas cacat stoikiometrik bukanlah konduktor listrik yang baik [8]. HAp dengan nilai celah pita lebih dari 6 eV termasuk dalam kelompok isolator. Karena itu HAp tanpa cacat kristal tidak memiliki efek fotokatalis. Sehingga dalam aplikasinya sebagai fotokatalis hidroksiapatit perlu kehadiran cacat atau dopan yang dapat menurunkan nilai celah pita sehingga dapat berperilaku dengan baik sebagai fotokatalis.

Dopan yang paling umum untuk mendapatkan HAp fotokatalitik adalah Titanium (Ti) [9][10]. Hasil penelitian menunjukkan bahwa serbuk Titanium-doping dapat menyerap cahaya dengan panjang gelombang lebih kecil dari 380 nm berada pada kisaran cahaya UV. Bahan HAp yang didoping-Ti berperilaku sebagai semikonduktor. Penelitian lain yang paling populer mengembangkan semikonduktor yaitu ZnO_2 [11] dan Fe_2O_3 [12] sebagai dopan HAp, karena nilai celah pita dan aktivitas fotokatalis yang baik. Namun penelitian terbaru TiO_2 memiliki efek buruk pada lingkungan [13]. *Material Safety Data Sheet* (MSDS) juga mengkonfirmasi hal yang sama untuk TiO_2 [14], ZnO [15], dan penelitian terbaru untuk bahaya Fe_2O_3 [16], dimana terindikasi adanya potensi bahaya bagi

lingkungan dan biota air pada penggunaan jangka panjang atau konsentrasi yang besar. Pemilihan dopan semikonduktor yang lebih ramah lingkungan perlu dilakukan agar aplikasi HAp sebagai fotokatalis dapat berlangsung dalam waktu yang lama dengan penggunaan yang lebih besar.

Zirkonia (ZrO_2) telah banyak digunakan dalam katalisis heterogen karena strukturnya berpori, sintesis dengan biaya rendah, luas permukaan spesifik tinggi, volume pori yang lebih tinggi, sifat tidak beracun, dan ramah lingkungan [17]. MSDS untuk ZrO_2 mengkonfirmasi tidak adanya potensi bahaya dari material ZrO_2 , sehingga ZrO_2 dipilih sebagai dopan untuk HAp dengan nilai E_g yang ditunjukkan pada keadaan standar yaitu 5 eV. Besarnya E_g dari ZrO_2 menjadi hal yang perlu diperhatikan dalam penelitian menggunakan ZrO_2 sebagai dopan untuk HAp, sehingga struktur nano menjadi salah satu kontrol yang dapat diterapkan untuk meningkatkan reaktivitas katalis dalam penelitian ini. Penelitian sebelumnya telah mengaplikasikan ZrO_2 menjadi dopan pada HAp sebagai material fotokatalis [17][18][19]. Hasil penelitian mengkonfirmasi potensi HAp terdoping ZrO_2 sebagai material fotokatalis.

Aplikasi material fotokatalis HAp- ZrO_2 untuk menetralkan limbah cair perlu dilakukan pengujian untuk mengetahui efektifitas penggunaan HAp- ZrO_2 sebagai katalis. Larutan Metilen Biru (MB) dipilih sebagai zat yang menjadi parameter uji untuk limbah zat cair pada penelitian ini. Pemilihan MB ini didasari pada penggunaan MB sebagai zat warna di dunia industri terutama industri tekstil yang menggunakan MB sebagai zat warna pada kain sehingga sisa penggunaannya menjadi limbah cair yang akan di buang ke lingkungan.

Metilen biru merupakan salah satu zat warna azo yang merupakan senyawa organik dengan sifat non-biodegradabel. Senyawa ini hanya digunakan sekitar 5% dalam pewarnaan sedangkan sisanya sebesar 95% akan dibuang sebagai limbah [20]. Perombakan zat warna secara anaerob pada dasar perairan menghasilkan senyawa amina aromatik yang lebih toksik dibandingkan dengan zat warna semula [21]. Sehingga penanganan terhadap senyawa ini sangat penting dilakukan.

Penelitian ini dilakukan untuk menganalisis sifat hidroksiapatit terdoping ZrO_2 untuk menangani limbah cair melalui uji terhadap metilen biru. Beberapa perlakuan diterapkan sebagai pembanding diantaranya perlakuan suhu kalsinasi pada HAp sesuai dengan penelitian sebelumnya digunakan suhu optimum $950^\circ C$ dan suhu pembanding pada penelitian ini pada $600^\circ C$. Penambahan dopan ZrO_2 pada HAp dilakukan untuk 3%, 5%, 7% dan 10% dalam mol sebagai perbandingan massa optimum dari ZrO_2 yang dapat ditambahkan dalam ZrO_2 sebagai dopan. Selanjutnya pengujian fotokatalis dilakukan pada keadaan pH larutan metilen biru yang dikontrol pada pH asam dan basa dengan nilai pH 3, 6, 8 dan 10. Pengujian dengan perbandingan pH larutan dilakukan karena sifat hidroksiapatit yang stabil dalam pH tertentu sehingga pH optimum dalam kinerjanya sebagai fotokatalis juga perlu diketahui. Karakterisasi selanjutnya dilakukan dengan menggunakan *X-Ray Diffraction* (XRD) untuk menganalisis fasa hidroksiapatit, ZrO_2 dan HAp- ZrO_2 . *Scanning Electron Microscopy* (SEM) digunakan untuk menganalisis morfologi partikel ZrO_2 . *UV-Vis Diffuse Reflectance Spectroscopy* (UV-DRS) digunakan untuk mengukur celah pita pada ZrO_2 dan Spektrofotometer UV-Vis digunakan untuk menentukan % dekolonisasi pada larutan metilen biru hasil fotokatalisis.

1.2. Rumusan Masalah

Berdasarkan latar belakang tersebut maka rumusan masalah yang diambil pada penelitian ini sebagai berikut :

1. Bagaimana hasil sintesis dan karakterisasi ZrO_2 ?
2. Bagaimana hasil karakterisasi HAp pada perbandingan suhu kalsinasi?
3. Bagaimana hasil karakterisasi HAp pada perbandingan penambahan dopan ZrO_2 ?
4. Bagaimana kinerja HAp- ZrO_2 sebagai material fotokatalis pada perbandingan suhu kalsinasi HAp, persentase penambahan dopan, dan pH larutan metilen biru?

1.3. Batasan masalah

Berdasarkan rumusan masalah diatas maka batasan masalah yang diambil pada penelitian ini sebagai berikut :

1. Suhu kalsinasi HAp murni pada 600°C dan 950°C
2. Variasi konsentrasi dopan ZrO₂ yaitu 3%, 5%, 7% dan 10%
3. Karakterisasi pada HAp dilakukan dengan instrumen XRD, SEM, UV-DRS dan Spektrofotometer UV-Vis.
4. Fotokatalis dilakukan pada metil biru dengan konsentrasi 10 ppm
5. pH diamati pada 5, 6, 8 dan 10

1.1. Tujuan Penelitian

Berdasarkan rumusan masalah diatas maka tujuan penelitian yang diambil pada penelitian ini sebagai berikut :

1. Melakukan sintesis dan mengidentifikasi hasil karakterisasi material ZrO₂.
2. Mengidentifikasi hasil karakterisasi HAp pada perbandingan suhu kalsinasi.
3. Mengidentifikasi hasil karakterisasi HAp dengan perbandingan penambahan dopan ZrO₂.
4. Mengidentifikasi % decoloriasi zat warna metilen biru oleh HAp-ZrO₂ sebagai material fotokatalis pada perbandingan suhu kalsinasi HAp, persentase penambahan dopan, dan pH larutan metilen biru.

1.4. Manfaat Penelitian

Manfaat yang dapat diambil dari praktikum kali ini diantaranya :

1. Bagi pribadi semoga dapat menambah wawasan dan pengalaman juga menjadi ilmu yang bermanfaat di kelak kemudian hari.
2. Bagi pembaca semoga menambah wawasan dan bisa dijadikan sebagai bahan rujukan untuk penelitian selanjutnya.
3. Bagi negara semoga sekecil apapun bisa menyumbangkan ilmu pengetahuan berguna bagi kemajuan bangsa.