

## BAB IV

### HASIL DAN PEMBAHASAN

#### 4.1 Material BiSI

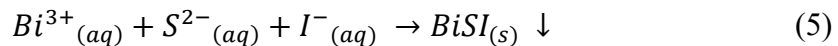
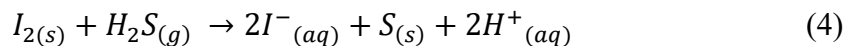
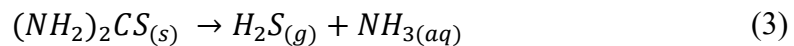
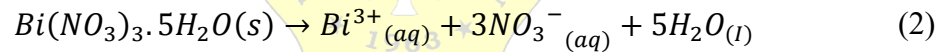
*Bismuth sulfoiodide* (BiSI) disintesis menggunakan 3 jenis pelarut yang berbeda, yaitu etanol, air deionisasi, dan isopropanol melalui metode hidrotermal dan solvothermal. Metode hidrotermal melibatkan reaksi kimia dengan air sebagai pelarut pada suhu dan tekanan tinggi di dalam autoklaf. Proses ini memungkinkan pertumbuhan kristal dengan struktur yang terkontrol serta morfologi yang seragam (Wijaya *et al.*, 2023). Metode solvothermal mirip dengan hidrotermal, namun menggunakan pelarut organik non-air seperti etanol atau isopropanol, untuk menghasilkan kontrol morfologi partikel yang lebih baik karena sifat pelarut yang berbeda (Huo *et al.*, 2023).

Pemilihan pelarut dalam sintesis ini didasarkan pada perbedaan konstanta dielektrik dan polaritasnya, yang memengaruhi kelarutan prekursor dan pertumbuhan kristal. Air deionisasi memiliki konstanta dielektrik tertinggi (~80), sehingga efektif melarutkan senyawa ionik dan mempercepat nukleasi. Etanol memiliki konstanta dielektrik sedang (24,5) serta bersifat polar protik, mendukung pembentukan ikatan hidrogen yang stabil dan pertumbuhan kristal yang seragam. Sementara itu, isopropanol dengan konstanta dielektrik lebih rendah (~18) menawarkan viskositas tinggi dan struktur molekul bercabang yang menghasilkan variasi morfologi partikel (Khera & Chand, 2019). Variasi pelarut ini memberikan pendekatan sintesis yang berbeda dalam mengontrol struktur dan karakteristik BiSI yang dihasilkan.

Sintesis BiSI dilakukan melalui metode hidrotermal dan solvothermal dengan menggunakan tiga jenis pelarut berbeda: etanol, air deionisasi, dan isopropanol. Material BiSI berhasil diperoleh melalui proses reaksi hidrotermal atau solvothermal yang berlangsung pada suhu 160°C selama 30 jam. Sebelum proses tersebut, campuran bismuth nitrat pentahidrat ( $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ), thiourea  $(\text{NH}_2)_2\text{CS}$ , iodium

(I<sub>2</sub>) terlebih dahulu digerus secara merata untuk meningkatkan luas kontak antar reaktan dan memastikan distribusi yang homogen. Proses ini terbukti berperan penting dalam memaksimalkan homogenitas sebelum pelarutan. Setelah itu, campuran direaksikan dalam autoklaf stainless berlapis teflon dengan penambahan pelarut sebanyak 35 mL (etanol, air deionisasi, atau isopropanol) dan disonikasi selama 15 menit. Tahapan sonikasi membantu proses homogenisasi larutan prekursor sebelum autoklaf ditutup rapat untuk menjalani proses pemanasan.

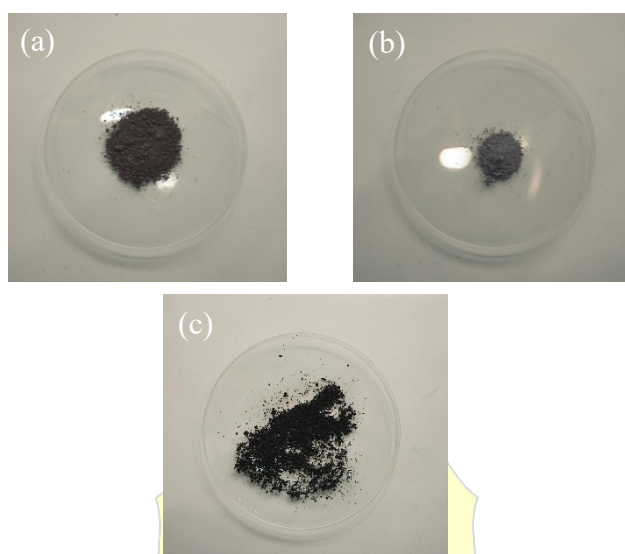
Selama proses pemanasan autoklaf, terjadi serangkaian reaksi kimia berupa dekomposisi termal dan reaksi redoks (Bargozideh & Tasviri, 2018). Bismuth nitrat pada suhu tinggi mengalami disosiasi membentuk ion Bi<sup>3+</sup>, sedangkan thiourea terdekomposisi menghasilkan sulfur aktif seperti gas H<sub>2</sub>S atau SC(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> terprotonasi dan NH<sub>3</sub>. Iodin (I<sub>2</sub>) mengalami reduksi dalam lingkungan reduktif (akibat dekomposisi thiourea atau pelarut alkohol), membentuk ion iodida (I<sup>-</sup>) dan sulfur bebas. Ion-ion Bi<sup>3+</sup>, S<sup>2-</sup>, dan I<sup>-</sup> kemudian berinteraksi untuk membentuk senyawa *bismuth sulfoiodide* (BiSI) dalam bentuk padatan nanorods (Mombrú Frutos *et al.*, 2022). Reaksi kimia yang terjadi dapat dituliskan sebagai berikut:



Setelah pendinginan hingga suhu ruang, produk disaring dan dicuci dengan etanol dan air deionisasi hingga filtrat jernih. Etanol sebagai pelarut semipolar memiliki gugus hidroksil polar (-OH) dan gugus etil nonpolar (-CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>) yang dapat melarutkan senyawa baik polar maupun nonpolar, serta membantu dalam proses pemurnian (Arsa & Achmad, 2020). Air deionisasi berfungsi untuk menghilangkan ion logam bebas dan residu anorganik. Filtrat yang jernih menandakan keberhasilan proses pencucian, sehingga BiSI yang dihasilkan siap untuk dianalisis lebih lanjut

seperti karakterisasi atau pengujian fotokatalitik (Salsyabil, 2020). BiSI kemudian dikeringkan pada suhu 60°C selama 6 jam hingga diperoleh serbuk BiSI etanol, air deionisasi, dan isopropanol secara berurutan berwarna coklat, abu-abu, dan hitam seperti pada **Gambar 4.1**

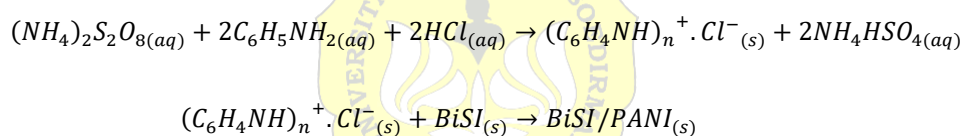
#### 4.2 Fotokatalis BiSI/PANI



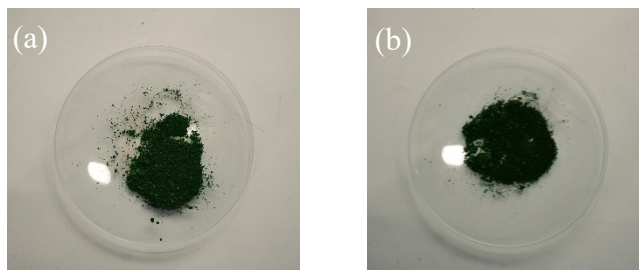
**Gambar 4. 1** Hasil sintesis (a) BiSI Etanol; (b) BiSI Air DI; (c) BiSI Isopropanol

Sintesis nanokomposit BiSI/PANI dilakukan melalui metode polimerisasi kimia yang bertujuan untuk menggabungkan partikel semikonduktor BiSI ke dalam matriks konduktif *polyaniline* (PANI). Dua material utama yang digunakan sebagai pembanding dalam sintesis ini adalah BiSI isopropanol dan PANI. Sintesis komposit BiSI/PANI dilakukan dengan menggunakan 0.1 g BiSI hasil sintesis sebelumnya yang didispersikan ke dalam larutan anilin 0,2 M dalam medium asam HCl 1 M. Keberadaan lingkungan asam ini berperan dalam menstabilkan radikal anilin sekaligus mendorong pembentukan struktur konduktif *emeraldine salt* (ES), yang merupakan bentuk aktif dari *polyaniline* (PANI). Suhu campuran kemudian diturunkan menggunakan penangas es (0–4°C), sehingga proses polimerisasi dapat berlangsung secara terkendali dan menghasilkan morfologi PANI yang lebih seragam. Proses pencampuran dilakukan secara intensif selama 30 menit untuk memastikan terbentuknya larutan homogen sebelum tahap polimerisasi dilanjutkan.

Langkah selanjutnya yaitu larutan ammonium persulfate (APS) 0,25 M dilarutkan ke dalam 5 mL HCl 1 M, lalu ditambahkan secara perlahan ke dalam campuran anilin dan BiSI. APS berperan sebagai agen oksidator yang menginisiasi polimerisasi monomer anilin ( $C_6H_5NH_2$ ) dalam medium asam. Keasaman lingkungan reaksi dijaga melalui penambahan HCl 1 M untuk meningkatkan stabilitas radikal kation anilin, serta mendorong pembentukan struktur ES yang konduktif. Ion persulfat ( $S_2O_8^{2-}$ ) dari larutan APS akan mengoksidasi monomer anilin ( $C_6H_5NH_2$ ) menjadi radikal kation anilin ( $C_6H_5NH_2^{+\bullet}$ ). Radikal kemudian mengalami reaksi kopling pada posisi orto dan para cincin aromatik, menghasilkan rantai polimer melalui eliminasi atom hidrogen. Proses polimerisasi dibiarkan berlangsung selama 6 jam pada suhu rendah ( $0-4^\circ C$ ) sambil diaduk secara kontinu. Selama proses ini, partikel BiSI terperangkap dalam matriks PANI, membentuk nanokomposit BiSI/PANI secara in situ. Reaksi kimia yang terjadi dapat dituliskan sebagai berikut:



Pembentukan endapan hijau tua menandakan terbentuknya PANI dalam bentuk *emeraldine salt* (ES) yang terinkorporasi dengan partikel BiSI. Endapan yang diperoleh kemudian dicuci masing-masing 2 kali menggunakan etanol dan air deionisasi untuk menghilangkan pengotor, lalu dikeringkan dalam oven pada suhu  $70^\circ C$  selama 10 jam hingga diperoleh padatan BiSI/PANI berwarna hijau tua. Hasil sintesis PANI dan BiSI/PANI dapat dilihat pada **Gambar 4.2**.

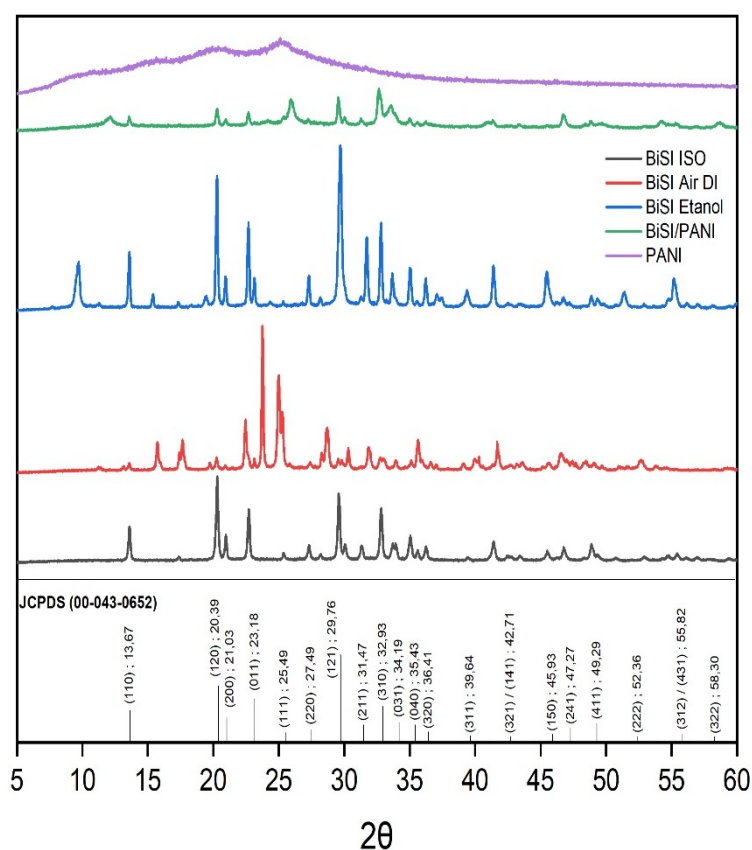


**Gambar 4. 2** Hasil sintesis (a) PANI; (b) BiSI/PANI

### 4.3 Identifikasi Karakteristik Fotokatalis

#### 4.3.1 Struktur kristalin

Struktur kristal fotokatalis hasil sintesis dapat dianalisis menggunakan *X-Ray Diffraction* (XRD). Berdasarkan hasil karakterisasi XRD yang ditampilkan pada **Gambar 4.3**, dapat diamati bahwa struktur kristal BiSI yang dihasilkan sangat dipengaruhi oleh jenis pelarut yang digunakan selama proses sintesis.



**Gambar 4. 3** Hasil karakterisasi XRD untuk sampel BiSI Etanol, BiSI air DI, BiSI Isopropanol, PANI, dan BiSI/PANI.

Sampel BiSI yang disintesis menggunakan pelarut isopropanol menunjukkan pola difraksi paling tajam dan terdefinisi dengan baik, dengan puncak dominan pada  $2\theta$  (20,33; 23,06; 29,62; dan 32,86) dengan indeks *miller* (120, 011, 121, dan 310). Pola ini identik dengan data referensi JCPDS (00-043-0652), yang mengonfirmasi bahwa material yang terbentuk merupakan BiSI dengan struktur kristal ortorombik murni, tanpa terdeteksi adanya puncak fasa lain. Sementara itu, sampel BiSI dari pelarut air menunjukkan karakteristik fasa campuran, dengan  $\text{Bi}_{13}\text{S}_{18}\text{I}_2$  sebagai fasa utama dan  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  sebagai fasa sekunder. Hal ini terlihat dari

puncak dominan pada  $2\theta$  (13,04; 25,73; 28,19; dan 36,49) dengan indeks *miller* (200, 201, 211, dan 321). Puncak tersebut mengacu pada fasa  $\text{Bi}_{13}\text{S}_{18}\text{I}_2$  dengan struktur heksagonal berdasarkan data referensi JCPDS (01-085-6495). Namun demikian, puncak khas fasa  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  juga terdeteksi pada  $2\theta$  (15,63; 17,65; 24,99; dan 25,26) dengan indeks *miller* (020, 120, 130, dan 310), mengindikasikan adanya fasa sekunder dengan struktur ortorombik, sesuai dengan data referensi JCPDS (65-2435). Sampel BiSI dari pelarut etanol juga menunjukkan pola khas BiSI ortorombik, namun dengan intensitas yang lebih rendah dan puncak yang kurang tajam, mengindikasikan keberadaan fasa impuritas atau kristalinitas yang tidak sempurna. Perbedaan pola difraksi tersebut menunjukkan bahwa jenis pelarut memberikan pengaruh signifikan terhadap fasa kristal BiSI yang dihasilkan. Hal ini disebabkan oleh perbedaan karakteristik masing-masing pelarut, terutama dari segi polaritas, kelarutan terhadap prekursor, dan kestabilan termodinamika sistem selama proses pertumbuhan kristal (Khera & Chand, 2019). Hasil yang didapat sejalan dengan penelitian (Mistewicz *et al.*, 2023), yang melaporkan bahwa ketidaksempurnaan fasa, seperti munculnya senyawa campuran atau fasa minor, dapat berasal dari ketidaksesuaian struktur atomik dalam kisi kristal akibat kondisi sintesis yang tidak optimal. Pertumbuhan nanorods BiSI dari larutan biasanya disertai dengan pembentukan fasa sisa  $\text{Bi}_{13}\text{S}_{18}\text{I}_2$ , karena konsentrasi  $\text{I}_2$  dalam aliran  $\text{S}/\text{I}_2$  (*flux*) dan suhu reaksi mempengaruhi perbandingan fasa BiSI dan  $\text{Bi}_{13}\text{S}_{18}\text{I}_2$  dalam produk akhir (Groom *et al.*, 2017).

Isopropanol memiliki polaritas sedang dan kestabilan relatif tinggi terhadap reaktan yang digunakan, cenderung mendukung pembentukan fasa tunggal dengan kristalinitas tinggi. Di sisi lain, air deionisasi yang sangat polar dapat mempercepat laju reaksi dan memengaruhi jalur kristalisasi, sehingga mendorong terbentuknya fasa samping yang tidak diinginkan. Sementara itu, etanol memberikan hasil yang berada di antara keduanya, tetapi tidak sebaik isopropanol dalam menghasilkan struktur yang murni. Dengan mempertimbangkan kemurnian fasa, ketajaman dan intensitas puncak, serta kesesuaian dengan struktur ortorombik BiSI berdasarkan referensi JCPDS, maka isopropanol dipilih sebagai pelarut terbaik

untuk sintesis BiSI. Pemilihan ini juga menjadi dasar dalam sintesis komposit BiSI/PANI, agar diperoleh interaksi material yang optimal tanpa gangguan dari fasa asing.

Pola difraksi dari komposit BiSI/PANI masih mempertahankan puncak-puncak khas BiSI ortorombik, meskipun terjadi penurunan intensitas secara signifikan dibandingkan dengan BiSI murni. Selain itu, terdapat puncak difraksi lebar pada sudut  $25,11^\circ$  yang merupakan karakteristik dari struktur amorf PANI, akibat hamburan sinar-X secara tegak lurus terhadap arah rantai utama polimer (Li *et al.*, 2013). Penurunan intensitas puncak kristalin ini menunjukkan bahwa keberadaan PANI menghambat pertumbuhan kristal BiSI, yang kemungkinan besar disebabkan oleh fraksi amorf dan semi-kristalin PANI yang lebih dominan.

Selanjutnya, perkiraan ukuran kristal material hasil sintesis dihitung menggunakan persamaan Debye-Scherrer di bawah ini :

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta}$$

D = ukuran kristal (nm)

k = konstanta faktor bentuk kristal (0,94)

$\lambda$  = panjang gelombang sumber radiasi sinar-X (0,150456 nm)

$\beta$  = lebar setengah puncak atau *Full Width at Half Maximum* (FWHM) yang telah dikoreksi dengan faktor instrumen (radian)

$\theta$  = sudut difraksi ( $^\circ$ )

**Tabel 4. 1** Tabel hasil perhitungan ukuran kristal setiap sampel.

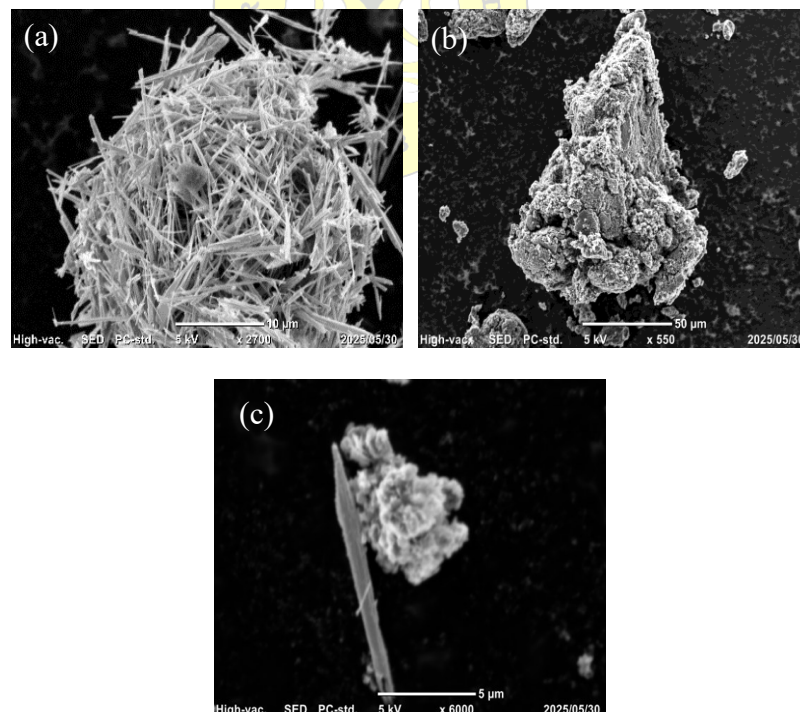
Sampel	Sudut $2\theta$ ( $^\circ$ )	FWHM	Ukuran kristal (nm)
BiSI Etanol	29,62	0,2839	29,8
BiSI Air	23,65	0,1622	52,7
BiSI Isopropanol	20,33	0,2028	41,4
BiSI/PANI	32,66	0,2839	30

Berdasarkan hasil perhitungan ukuran kristal pada **Tabel 4.1**, diketahui bahwa nilai FWHM (*Full Width at Half Maximum*) berbanding terbalik dengan

ukuran kristal. Semakin besar nilai FWHM, semakin kecil ukuran kristal yang terbentuk. Penurunan ukuran kristal pada BiSI/PANI menunjukkan bahwa PANI menghambat pertumbuhan kristal. Hal ini berkaitan dengan rantai panjang polimer PANI yang memiliki gugus fungsional  $-NH$  dan sistem  $\pi$ -konjugasi, yang mampu berinteraksi dengan permukaan kristal BiSI secara elektrostatik atau melalui ikatan hidrogen. Interaksi tersebut menghasilkan hambatan sterik yang membatasi pertumbuhan kristal berlebih. Material akhir BiSI/PANI memiliki ukuran kristal 30 nm, sehingga dapat dikategorikan dalam jenis nanomaterial (Abdassah, 2017). Keberadaan PANI sebagai polimer konduktif dapat menstabilkan partikel dalam fase awal nukleasi, sehingga menghasilkan kontrol morfologi yang lebih baik dan ukuran material tetap berada dalam skala nanometer (Bhadra & Khastgir, 2008).

#### 4.3.2 Morfologi material

Material BiSI isopropanol, PANI, dan BiSI/PANI dianalisis morfologinya menggunakan *Scanning Electron Microscopy* (SEM). Hasil SEM ditunjukkan pada **Gambar 4.4**



**Gambar 4. 4** Hasil karakterisasi SEM untuk sampel (a) BiSI Isopropanol; (b) PANI; (c) BiSI/PANI.

Hasil karakterisasi SEM pada **Gambar 4.4 (a)** menunjukkan morfologi BiSI berbentuk batang atau jarum (*nanorods*) yang tersusun secara acak dan membentuk struktur agregat pada perbesaran 2700x. Agregasi ini mengindikasikan kecenderungan nanorods BiSI untuk saling berikatan membentuk bundel padat, meskipun beberapa nanorods tampak terpisah secara individual. Terbentuknya morfologi nanorods atau nanowires dari BiSI tergantung pada parameter sintesis, seperti jenis pelarut dan suhu dalam proses solvothermal atau hidrotermal (Mistewicz *et al.*, 2023). **Gambar 4.4 (b)** memperlihatkan PANI pada perbesaran 550x menunjukkan adanya aglomerasi partikel, di mana partikel-partikel kecil berkumpul membentuk gumpalan besar yang tidak beraturan. Permukaan struktur terlihat kasar dan berpori, dengan partikel kecil yang masih dapat diamati secara terpisah di sekitarnya. Permukaan berpori dan tidak teratur ini merupakan ciri khas dari hasil polimerisasi oksidatif PANI tanpa penambahan pengontrol morfologi, seperti surfaktan (Abdolahi *et al.*, 2012). **Gambar 4.4 (c)** menunjukkan citra SEM komposit BiSI/PANI, terlihat bahwa struktur *nanorods* BiSI menempel atau tertanam di dalam matriks PANI pada perbesaran 6000x. Keterikatan morfologis antara kedua material mendukung terbentuknya jalur konduktif yang menyatu secara struktural.

#### 4.3.3 Serapan spektra fotokatalis

Kelima material fotokatalis selanjutnya dikarakterisasi menggunakan UV-Vis DRS untuk menentukan nilai energi *band gap* masing-masing material. Besarnya nilai energi *band gap* menentukan seberapa efektif suatu material dapat mengeksitasi elektron dari pita valensi ke pita konduksi selama proses fotokatalitik.

Hasil karakterisasi UV-Vis DRS menunjukkan serapan BiSI etanol pada panjang gelombang 280–670 nm, sedangkan BiSI air dan isopropanol menunjukkan rentang serapan yang lebih panjang, yaitu 280–710 nm. Rentang serapan ini menunjukkan bahwa ketiga sampel BiSI memiliki kemampuan menyerap cahaya pada daerah ultraviolet hingga sebagian daerah tampak (Bargozideh & Tasviri, 2021). Sampel PANI menunjukkan serapan luas pada panjang gelombang 200–800

nm tanpa adanya puncak tajam. Adapun komposit BiSI/PANI memperlihatkan rentang serapan paling luas dan stabil, yakni dari 250-770 nm.

Spektrum yang telah diperoleh kemudian dianalisis menggunakan metode Tauc Plot untuk menghitung nilai energi *band gap*. Perhitungan dilakukan berdasarkan persamaan berikut:

$$\alpha h\nu = A (h\nu - E_g)^{n/2}$$

$\alpha$  = koefisien adsorpsi

$h$  = konstanta plank ( $6,34 \times 10^{-34}$  Js)

$\nu$  = frekuensi vibrasi

$E_g$  = energi *band gap*

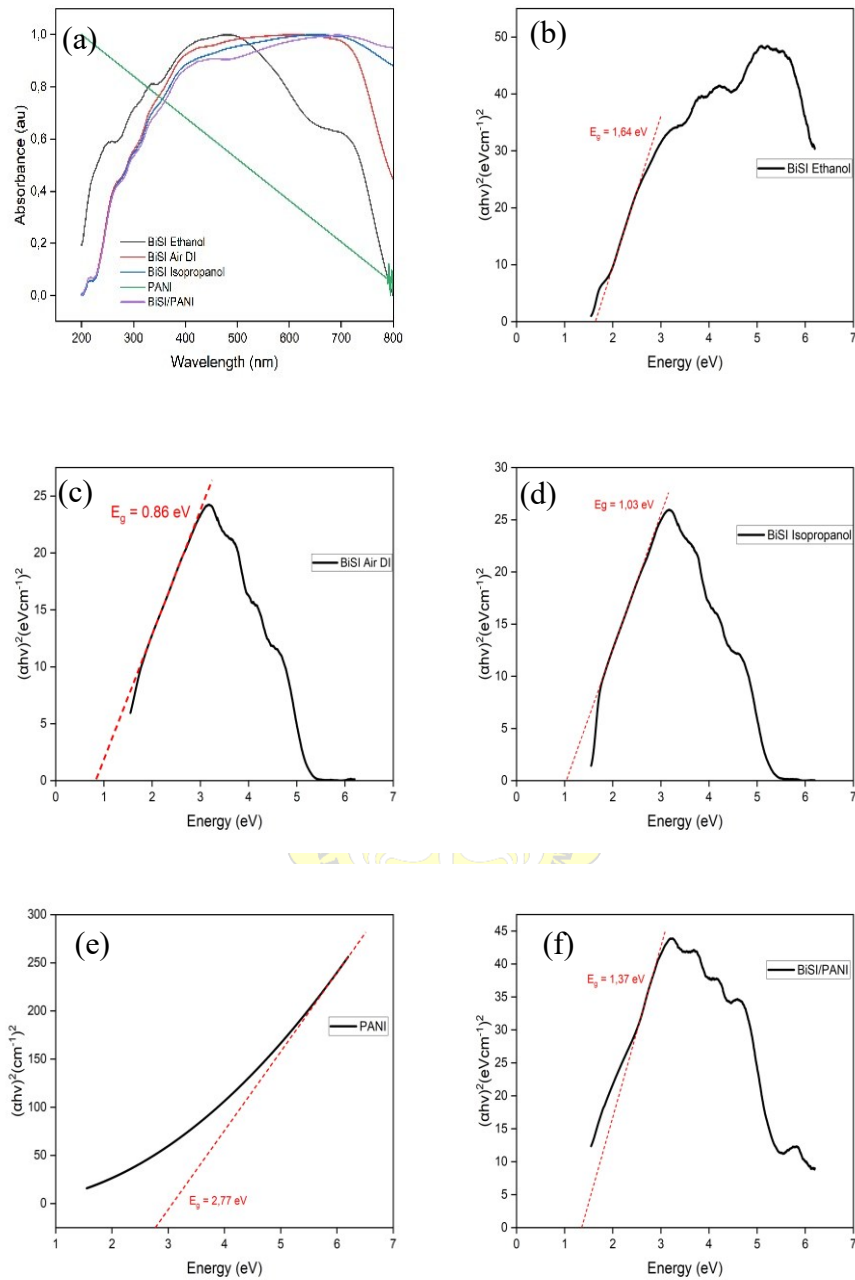
$A$  = konstanta proporsional

Nilai  $n$  disesuaikan dengan jenis energi *band gap*, yakni  $n = 1$  untuk transisi langsung (*direct transition*) dan  $n = 4$  untuk transisi tidak langsung (*indirect transition*).

**Tabel 4. 2** Tabel hasil perhitungan energi *band gap* menggunakan plot *Tauc*.

Material	Energi <i>band gap</i> (eV)
BiSI Etanol	1,64
BiSI Air	0,86
BiSI Isopropanol	1,03
PANI	2,77
BiSI/PANI	1,37

Pada penelitian ini, perhitungan nilai energi *band gap* dilakukan dengan *direct transition* ( $n = 1$ ). Nilai  $E_g$  diperoleh dari grafik hubungan antara energi foton ( $h\nu$ ) sebagai sumbu x dan nilai *direct transition*  $(\alpha h\nu)^2$  sebagai sumbu y. Nilai energi *band gap* setiap material disajikan pada **Tabel 4.2**



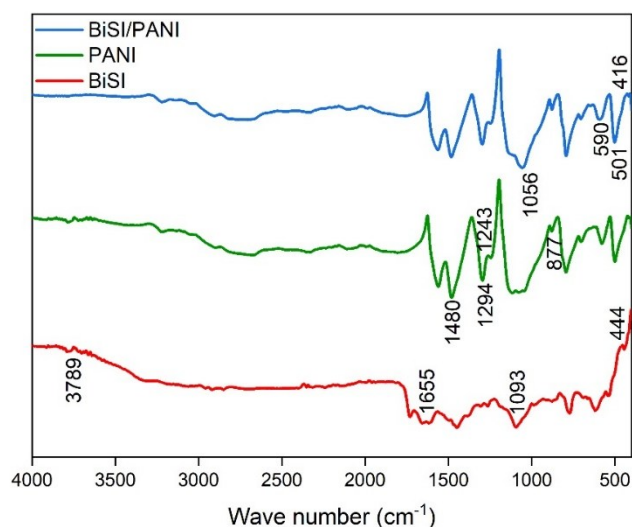
**Gambar 4. 5** (a) serapan UV-Vis DRS; (b)  $E_g$  BiSI Etanol; (c)  $E_g$  BiSI air; (d)  $E_g$  BiSI Isopropanol; (e)  $E_g$  PANI; (f)  $E_g$  BiSI/PANI.

Hasil perhitungan menunjukkan bahwa BiSI etanol memiliki nilai energi *band gap* sebesar 1,64 eV. Hasil ini sesuai dengan penelitian sebelumnya oleh (Mistewicz *et al.*, 2023) yang menyatakan bahwa BiSI yang disintesis menggunakan pelarut etanol memiliki nilai energi *band gap* sebesar 1,67 eV. BiSI air memiliki nilai energi *band gap* terkecil, yaitu sebesar 0,86 eV. Berdasarkan data

XRD, sampel ini membentuk fasa utama  $\text{Bi}_{13}\text{S}_{18}\text{I}_2$ , bukan BiSI. Nilai tersebut sejalan dengan literatur yang melaporkan bahwa  $\text{Bi}_{13}\text{S}_{18}\text{I}_2$  memiliki energi *band gap* sempit dalam kisaran 0,7–0,9 eV (Li *et al.*, 2020). Sementara itu, BiSI isopropanol memiliki nilai energi *band gap* sebesar 1,03 eV. Berdasarkan hasil XRD, fasa utama yang terbentuk pada sampel ini adalah BiSI murni, dan penggunaan isopropanol yang memiliki polaritas lebih rendah menghasilkan partikel dengan ukuran lebih seragam dan struktur kristal yang lebih teratur (Khera & Chand, 2019). Perbedaan nilai energi *band gap* pada ketiga sampel menunjukkan bahwa jenis pelarut berperan penting dalam menentukan fasa kristalin yang terbentuk, yang pada akhirnya memengaruhi sifat optik material. Peningkatan nilai energi *band gap* BiSI/PANI menjadi 1,37 eV diakibatkan terbentuknya *heterojunction* yang memicu penyesuaian tingkat energi (*band realignment*) di area antarmuka, di mana pita valensi dan pita konduksi menjadi lebih terpisah akibat transfer muatan antar material.

#### 4.3.4 Gugus fungsional

BiSI Isopropanol, PANI, dan BiSI/PANI kemudian dikarakterisasi menggunakan *Fourier Transform Infrared Spectroscopy* (FTIR) untuk menentukan jenis gugus fungsional yang terkandung dalam setiap material. Spektrum FTIR yang dihasilkan memberikan informasi terkait ikatan kimia dan struktur molekul. Hasil FTIR ditunjukkan pada **Gambar 4.6**.



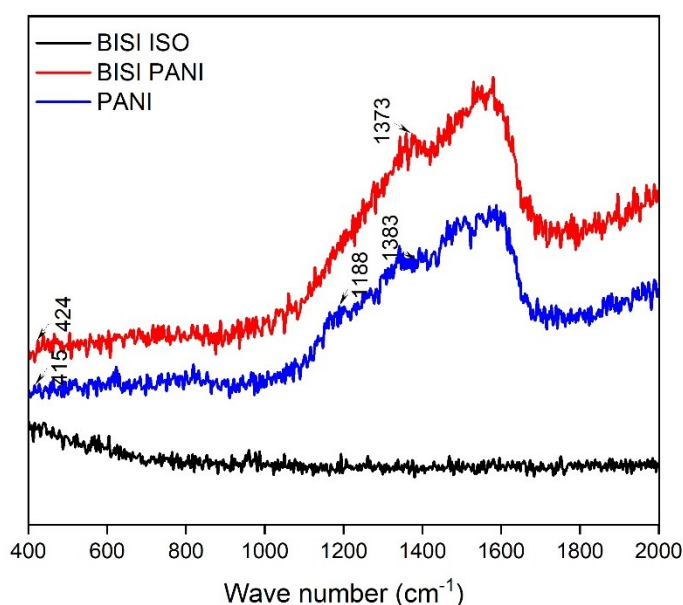
**Gambar 4. 6** Hasil FTIR setiap sampel.

Berdasarkan **Gambar 4.6** Spektrum PANI menunjukkan empat puncak utama yang terletak pada 1480, 1294, 1243, dan 877  $\text{cm}^{-1}$ . Puncak pada bilangan gelombang 1480  $\text{cm}^{-1}$  masing-masing menunjukkan adanya getaran regangan (*stretching vibration*) C=C pada cincin benzenoid. Selanjutnya, puncak pada 1294 dan 1243  $\text{cm}^{-1}$  menunjukkan mode regangan (*stretching mode*) C–N dan C=N dari cincin benzenoid. Puncak lainnya pada 877  $\text{cm}^{-1}$  berkaitan dengan ikatan C–C pada cincin benzenoid.

Keberadaan semua puncak ini sesuai dengan hasil yang telah dilaporkan dalam penelitian sebelumnya oleh (Liu & Cai, 2019), dan mengindikasikan bahwa proses polimerisasi aniline telah berhasil membentuk struktur *polyaniline* yang sesuai. Sementara itu, spektrum FTIR BiSI memiliki beberapa puncak khas pada 3789, 1655, dan 1093  $\text{cm}^{-1}$ , menunjukkan puncak gugus -OH permukaan, getaran bengkok (*bending vibration*) molekul air teradsorpsi (H–O–H), dan getaran regangan C–O pelarut (propanol) secara berurutan. Puncak pada 444  $\text{cm}^{-1}$  merupakan getaran regangan ikatan Bi–S, indikator utama terbentuknya struktur *bismuth sulfoiodide* (BiSI). Puncak ini selaras dengan hasil yang dilaporkan penelitian sebelumnya (Kumar *et al.*, 2016) mengenai vibrasi khas senyawa logam sulfida dan menjadi pendukung keberhasilan sintesis BiSI. Dalam spektrum BiSI/PANI, sebagian besar puncak karakteristik PANI tetap terdeteksi meskipun mengalami sedikit pergeseran. Sebaliknya, tiga puncak khas BiSI pada 3789, 1655, dan 444  $\text{cm}^{-1}$  tidak terlihat, kemungkinan akibat rendahnya konsentrasi BiSI serta terjadi tumpang tindih sebagian dengan pita serapan PANI. Kemunculan pita baru pada 590, 501, dan 416  $\text{cm}^{-1}$  mengarah pada keberadaan getaran regangan ikatan Bi–S dan Bi–I dalam matriks polimer. Puncak doping PANI pada 1114  $\text{cm}^{-1}$  mengalami pergeseran atau penurunan intensitas menjadi 1056  $\text{cm}^{-1}$ , yang menandakan terjadinya transfer muatan dari BiSI ke rantai PANI. Perubahan ini mencerminkan adanya interaksi elektronik antara kedua komponen dalam komposit BiSI/PANI.

### 4.3.5 Spektra Raman

Spektrum raman PANI pada **Gambar 4.7** memiliki pita pada  $415\text{ cm}^{-1}$ , ciri deformasi amina dalam bidang (*in-plane amine deformation*). Pita yang kuat pada  $1188\text{ cm}^{-1}$  merupakan ciri khas pembengkokan ikatan C–H dalam bentuk *emeraldine*. Keberadaan spesies polaron ditandai oleh adanya pita pada  $1383\text{ cm}^{-1}$  yang berkaitan dengan regangan ikatan C–N<sup>+</sup>. Hasil ini sesuai dengan penelitian sebelumnya oleh (Reza *et al.*, 2019), yang menyatakan bahwa PANI berada dalam bentuk teroksidasi. Pita BiSI/PANI mengalami pergeseran dibandingkan dengan pita-pita khas PANI. Beberapa pergeseran yang diamati antara lain pita pada  $415\text{ cm}^{-1}$  bergeser ke  $424\text{ cm}^{-1}$ , serta pita  $1383\text{ cm}^{-1}$  bergeser ke  $1373\text{ cm}^{-1}$  dengan peningkatan intensitas. Pergeseran ini menunjukkan adanya interaksi antara BiSI dan gugus aktif PANI yang mempengaruhi lingkungan ikatan kimia, seperti C=N, C=C, dan C–N<sup>+</sup>.



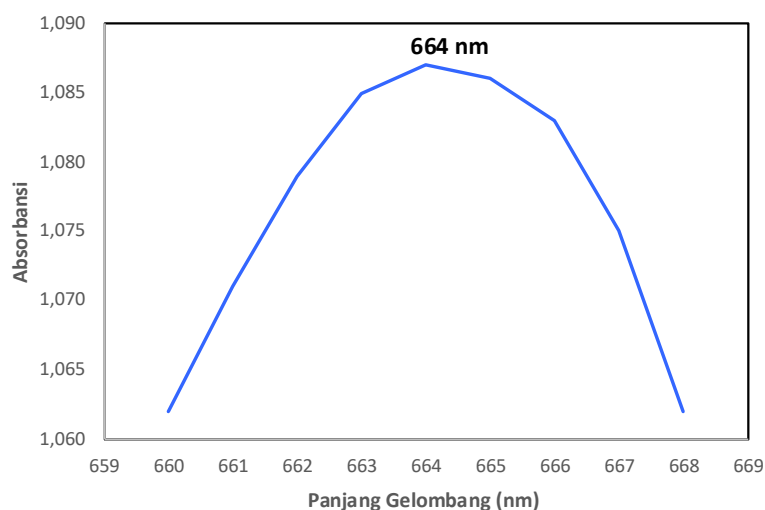
**Gambar 4. 7** Hasil spektra raman setiap sampel.

## 4. 4 Identifikasi Aktivitas Fotokatalitik

### 4.4.1 Panjang gelombang maksimum

Penentuan panjang gelombang maksimum larutan *methylene blue* dilakukan dengan mengukur absorbansi larutan *methylene blue* 10 ppm menggunakan spektrofotometer UV-Vis pada rentang panjang gelombang 400-800

nm. Panjang gelombang diperoleh dari kurva hubungan antara panjang gelombang dan nilai absorbansi. Hal ini dilakukan untuk menentukan panjang gelombang maksimum dari larutan *methylene blue* dimana larutan dapat menyerap radiasi sinar secara optimum (Kakame *et al.*, 2019).



**Gambar 4. 8** Kurva panjang gelombang maksimum *methylene blue*.

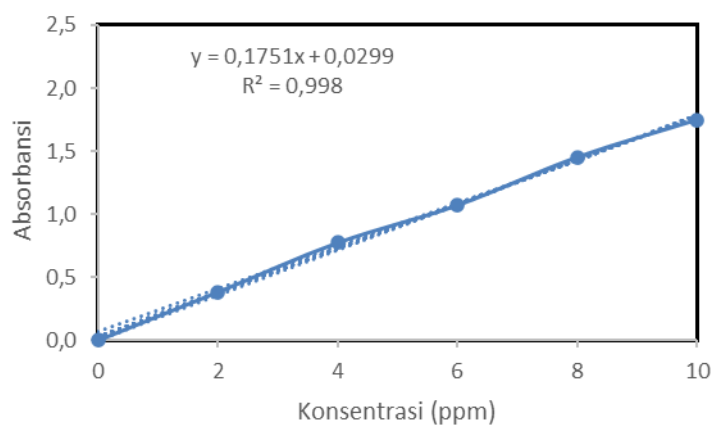
Berdasarkan kurva pada **Gambar 4.8** diperoleh panjang gelombang maksimum *methylene blue* sebesar 664 nm. Hal ini sesuai dengan referensi yang menyatakan bahwa panjang gelombang maksimum larutan *methylene blue* adalah 664 nm. Panjang gelombang ini selanjutnya digunakan sebagai acuan dalam pengukuran absorbansi larutan *methylene blue* setelah mengalami proses fotodegradasi, guna mengevaluasi efisiensi aktivitas fotokatalitik material yang diuji (Kakame *et al.*, 2019).

#### 4.4.2 Kurva kalibrasi

Kurva kalibrasi dapat digunakan untuk menentukan konsentrasi suatu sampel melalui serangkaian tahapan, yaitu pembuatan larutan standar, pengukuran nilai absorbansi masing-masing larutan, pembuatan grafik hubungan antara konsentrasi terhadap absorbansi, dan akan didapatkan persamaan garisnya sebagai berikut (Elsan & Minarsih, 2022).

$$y = bx + a \quad (3)$$

Grafik akan menghasilkan persamaan garis regresi linear, dengan  $y$  sebagai nilai absorbansi,  $x$  sebagai konsentrasi,  $a$  sebagai *intercept* (titik potong terhadap sumbu  $y$  saat  $x = 0$ ), dan  $b$  sebagai koefisien regresi (*slope*) yang menunjukkan perubahan nilai  $y$  terhadap setiap perubahan satuan  $x$ . Derajat hubungan antara variabel  $x$  dan  $y$  ditentukan oleh koefisien korelasi, sedangkan besarnya pengaruh variabel bebas ( $x$ ) terhadap variabel terikat ( $y$ ) diwakili oleh koefisien determinasi ( $R^2$ ). Salah satu cara untuk menghitung koefisien determinasi ( $R^2$ ) adalah dengan mengkuadratkan koefisien korelasi. Nilai  $R^2$  berkisar antara 0 hingga 1, di mana nilai yang mendekati 1 menunjukkan regresi linier yang dihasilkan semakin baik (Suarsa, 2015).

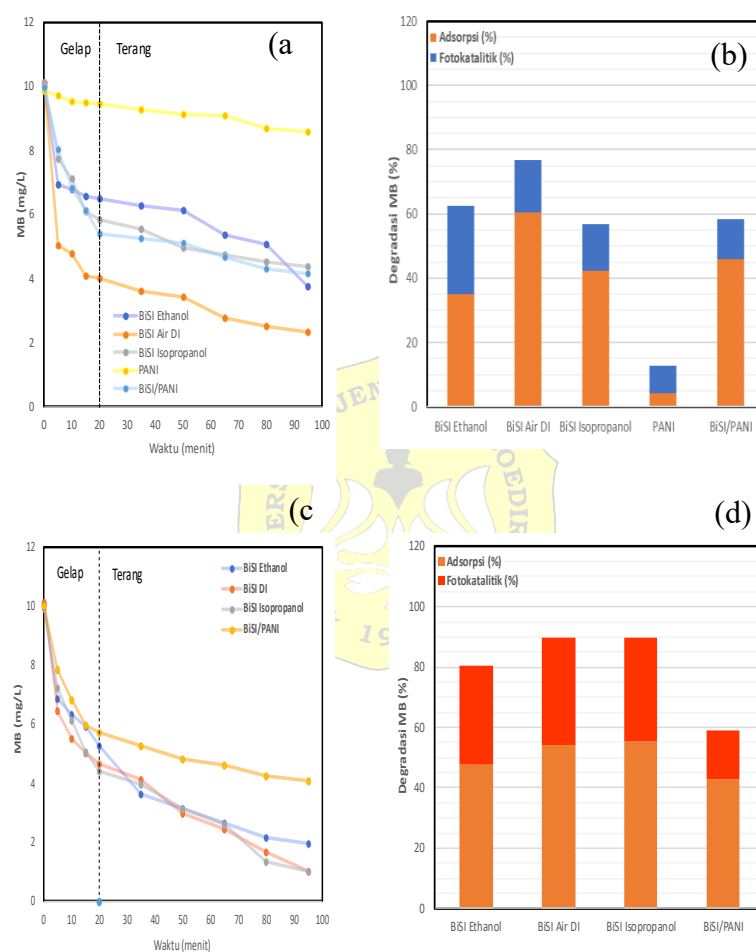


**Gambar 4. 9** Kurva Kalibrasi *methylene blue*.

Pembuatan kurva kalibrasi larutan *methylene blue* dilakukan dengan mengukur absorbansi larutan *methylene blue* pada konsentrasi 0; 2; 4; 6; 8; dan 10 ppm pada panjang gelombang maksimum yaitu 664 nm. Berdasarkan hasil yang ditampilkan pada **Gambar 4.9**, diperoleh persamaan regresi linear  $y = 0,1751x + 0,0299$  dengan nilai koefisien determinasi ( $R^2$ ) sebesar 0,9980 mendekati nilai 1, yang menunjukkan adanya hubungan yang linear antara konsentrasi dan absorbansi larutan. Hal tersebut sesuai dengan Hukum *Lambert-Beer* yang menyatakan bahwa konsentrasi larutan akan berbanding lurus dengan nilai absorbansinya (Suarsa, 2015).

#### 4.4.3 Aktivitas fotokatalitik

Pengujian aktivitas fotokatalitik dilakukan terhadap kelima material menggunakan lampu LED biru dan lampu LED merah yaitu BiSI isopropanol dan PANI sebagai kontrol, kemudian BiSI etanol, BiSI air DI, dan BiSI/PANI. Pengujian dilakukan untuk mengetahui aktivitas fotokatalitik terbaik dari kelima material tersebut.



**Gambar 4.10** Aktivitas fotokatalitik lampu LED biru sampel BiSI Etanol, BiSI air DI, BiSI Isopropanol, PANI, dan komposit BiSI/PANI (a), Grafik adsorpsi dan fotokatalitik lampu LED biru (b), Aktivitas fotokatalitik lampu LED merah sampel BiSI Etanol, BiSI air DI, BiSI Isopropanol, dan komposit BiSI/PANI (c), Grafik adsorpsi dan fotokatalitik lampu LED merah (d).

Berdasarkan **Gambar 4.10** terlihat bahwa setiap sampel memiliki kemampuan dalam mendegradasi zat warna *methylene blue*. Efisiensi fotodegradasi total ( $\eta_t$ ) terhadap zat warna *methylene blue* dihitung berdasarkan perbandingan

antara konsentrasi awal ( $C_i$ ) dan konsentrasi pada waktu tertentu ( $C_t$ ) menggunakan persamaan:

$$\eta_t = \frac{C_i - C_t}{C_i} \times 100\% \quad (4)$$

Nilai  $C_i$  merupakan konsentrasi awal *methylene blue*, sedangkan  $C_t$  menunjukkan konsentrasi *methylene blue* pada waktu  $t$  tertentu selama fotodegradasi. Pada penelitian ini, aktivitas fotokatalitik masing-masing sampel dalam mendegradasi *methylene blue* ditentukan berdasarkan data konsentrasi *methylene blue* pada menit ke-75 selama fase penyinaran (fase terang).

Kemampuan adsorpsi (dalam keadaan gelap) dan aktivitas fotokatalitik (dalam keadaan terang) juga dianalisis agar lebih komprehensif, dengan rumus:

$$\eta_a = \frac{C_i - C_0}{C_i} \times 100\% \text{ (adsorpsi)} \quad (5)$$

$$\eta_p = \frac{C_0 - C_t}{C_i} \times 100\% \text{ (fotokatalitik)} \quad (6)$$

Dengan  $\eta_a$  adalah kemampuan adsorpsi setelah fotokatalis berinteraksi dengan larutan *methylene blue* selama 20 menit dalam keadaan gelap, dan  $\eta_p$  adalah kemampuan fotokatalitik selama proses penyinaran hingga waktu  $t$  tertentu (75 menit).  $C_0$  adalah konsentrasi pada waktu  $t = 0$  menit, yaitu sebelum proses penyinaran dimulai (awal reaksi fotokatalitik). Dari perhitungan diatas, diperoleh nilai persen degradasi total, aktivitas fotokatalitik, dan aktivitas adsorpsi sebagaimana terdapat dalam **Tabel 4.3** dan **Gambar 4.8**

**Tabel 4. 3** Adsorpsi, fotokatalitik, dan degradasi total sampel pada lampu merah

Sampel	Adsorpsi (%)	Fotokatalitik (%)	Degradasi Total (%)
BiSI Etanol	47,7918	32,6044	80,3962
BiSI Air	54,1434	35,6374	89,7809
BiSI Isopropanol	55,4867	34,4748	89,9616
BiSI/PANI	42,6696	16,5040	59,1737

Berdasarkan **Tabel 4.3**, material BiSI yang disintesis menggunakan pelarut isopropanol menunjukkan aktivitas degradasi tertinggi terhadap *methylene blue*, dengan nilai sebesar 88,96%. Sebaliknya, komposit BiSI/PANI hanya mencapai 59,17%, meskipun secara teoritis penggabungan kedua material tersebut diharapkan meningkatkan performa fotokatalitik. Hasil ini mengindikasikan bahwa kombinasi BiSI dan PANI belum menghasilkan sinergi yang optimal, terutama saat menggunakan pencahayaan LED merah, yang tidak sesuai dengan karakteristik energi *band gap* PANI.

**Tabel 4. 4** Adsorpsi, fotokatalitik, dan degradasi total sampel pada lampu biru

Sampel	Adsorpsi (%)	Fotokatalitik (%)	Degradasi Total (%)
BiSI Etanol	35,0424	27,5565	62,5990
BiSI Air	60,4950	16,3726	76,8676
BiSI Isopropanol	42,3658	14,5129	56,8787
PANI	4,1080	8,5463	12,6543
BiSI/PANI	46,0329	12,3128	58,3457

Berdasarkan **Tabel 4.4**, material BiSI yang disintesis dengan pelarut air deionisasi menunjukkan aktivitas degradasi tertinggi terhadap *methylene blue*, dengan nilai degradasi mencapai 76,86%. Sebagai perbandingan, *polyaniline* (PANI) sebagai kontrol hanya menunjukkan aktivitas degradasi sebesar 12,65%. Komposit BiSI/PANI memiliki nilai degradasi sebesar 58,34%, menunjukkan bahwa kombinasi material ini belum menghasilkan interaksi sinergis yang optimal di bawah penyinaran LED biru. Hasil ini berkaitan dengan ketidaksesuaian spektrum eksitasi terhadap energi *band gap* BiSI, sehingga efisiensi pembangkitan pasangan elektron-hole rendah.

Perbandingan antara pencahayaan LED merah dan biru menunjukkan bahwa lampu merah memberikan efisiensi degradasi yang lebih tinggi terhadap *methylene blue*. BiSI yang disintesis dengan pelarut isopropanol, air deionisasi, dan etanol pada pencahayaan merah masing-masing menunjukkan nilai degradasi sebesar 89,96%; 89,78%; dan 80,39%, sementara pada lampu biru hanya mencapai 56,8%; 76,86%; dan 62,59%. Komposit BiSI/PANI menunjukkan hasil yang relatif

rendah pada kedua pencahayaan, yaitu 59,17% (merah) dan 58,34% (biru), sedangkan PANI murni hanya mencapai 12,65% di bawah lampu biru.

Ketidaksesuaian struktur molekul *methylene blue* dengan karakteristik permukaan BiSI/PANI menjadi salah satu faktor utama yang menyebabkan rendahnya efisiensi degradasi. *Methylene blue* merupakan senyawa kationik dengan struktur aromatik planar tanpa gugus karboksilat cenderung mengalami tolakan elektrostatik terhadap permukaan PANI yang terprotonasi dan bermuatan positif. Hal ini sejalan dengan penelitian yang dilakukan (Radoičić *et al.*, 2013), yang melaporkan bahwa nanokomposit TiO<sub>2</sub>/PANI menunjukkan efisiensi degradasi yang lebih tinggi terhadap *Rhodamine B* dibandingkan *methylene blue*. Perbedaan ini disebabkan oleh keberadaan gugus karboksilat dalam struktur *Rhodamine B* yang membentuk interaksi kuat dengan permukaan katalis, sehingga meningkatkan efisiensi proses degradasi.

Hasil pengujian fotokatalitik menunjukkan bahwa material BiSI maupun komposit BiSI/PANI memiliki nilai degradasi yang lebih tinggi terhadap *methylene blue* ketika disinari dengan cahaya merah dibandingkan dengan cahaya biru. Fenomena ini dapat dijelaskan secara teoritis melalui konsep energi foton berdasarkan persamaan Planck sebagai berikut:

$$E = h \cdot \nu$$

$$E = \frac{h \cdot c}{\lambda}$$

di mana E adalah energi foton, h adalah konstanta *Planck* ( $6,626 \times 10^{-34}$  J·s),  $\nu$  adalah frekuensi,  $\lambda$  adalah panjang gelombang (nm), dan c adalah kecepatan cahaya ( $3 \times 10^8$  m/s).

Cahaya biru ( $\lambda \approx 400$  nm) memiliki energi foton senilai 3,1 eV, lebih tinggi dibandingkan cahaya merah ( $\lambda \approx 700$  nm) yang memiliki energi foton sebesar 1,77 eV. Di sisi lain, BiSI memiliki energi *band gap* sebesar 1,67 eV, di mana nilai ini sesuai dengan energi foton cahaya merah, sehingga aktivitas fotokatalitiknya

meningkat secara signifikan di bawah pencahayaan tersebut (Mistewicz, 2023). Penelitian oleh (Mistewicz *et al.*, 2020) melaporkan bahwa SbSI, *nanomaterial kalkohalide*, mampu mendegradasi metil jingga hingga 95% dalam 160 detik di bawah sinar *UV*. Hal ini menunjukkan bahwa kalkohalida yang memiliki energi *band gap* sempit seperti BiSI, lebih efektif bekerja pada cahaya yang memiliki energi rendah seperti cahaya merah dengan rentang spektrum 400 – 800 nm. Sedangkan, PANI yang memiliki energi *band gap* lebih besar (2,8 eV) cenderung lebih aktif dalam menyerap cahaya dengan panjang gelombang yang lebih pendek, seperti cahaya biru.

Fenomena ini sejalan dengan prinsip fotolistrik sebagaimana yang dijelaskan oleh (Csele, 2004) dalam *Fundamentals of Light Sources and Lasers*, bahwa eksitasi elektron hanya akan terjadi secara optimal ketika energi foton mendekati energi ambang material. Jika energi terlalu tinggi, sisa energi akan hilang sebagai panas, dan jika terlalu rendah, eksitasi tidak akan terjadi sama sekali. Keduanya menyebabkan penurunan efisiensi proses fotokatalitik. Proses eksitasi elektron hanya akan terjadi apabila energi foton dari sumber cahaya ( $E_{hv}$ ) sama atau lebih besar daripada *band gap* ( $E_g$ ) dari semikonduktor.

Analisis kinetika reaksi selama reaksi fotokatalitik pada penelitian ini juga dilakukan pada BiSI Isopropanol, PANI dan BiSI/PANI menggunakan persamaan kinetika orde pertama untuk menggambarkan secara kuantitatif kemampuan degradasi tiap material dalam rentang waktu tertentu dengan rumus persamaan sebagai berikut:

$$\ln \frac{C_0}{C_t} = kt$$

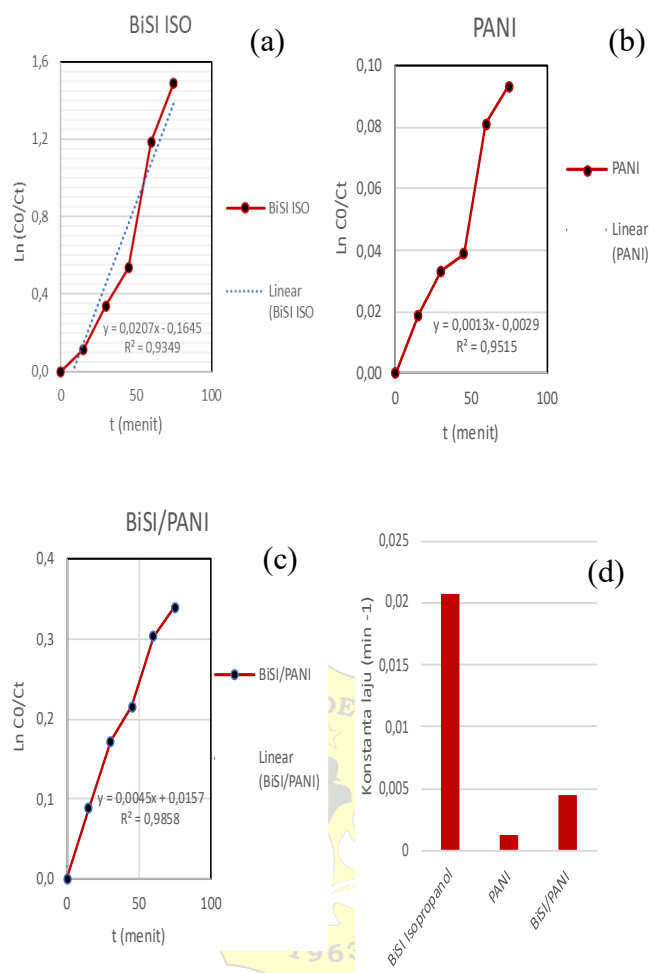
Dengan  $C_0$  adalah konsentrasi *methylene blue* pada saat waktu  $t = 0$  menit, yaitu sesaat sebelum proses penyinaran (awal reaksi fotokatalitik), sedangkan  $C_t$  adalah konsentrasi *methylene blue* pada waktu  $t$  tertentu (75 menit). Nilai  $k$  adalah konstanta laju reaksi, dan  $t$  adalah waktu akhir reaksi fotokatalitik. Konstanta laju reaksi ( $k$ ) dihitung dari kemiringan (*slope*) hasil regresi linear dari persamaan orde

reaksi. Hasil dari analisis kinetika reaksi dapat dilihat pada **Gambar 4.11** Dan **Tabel 4.5**

Model kinetika *pseudo-first order* (PFO) digunakan untuk menggambarkan sistem reaksi yang secara matematis mengikuti perilaku reaksi orde pertama, meskipun dalam kenyataannya dapat melibatkan beberapa orde reaksi. Model ini diterapkan ketika salah satu reaktan berada dalam jumlah yang jauh lebih besar dibandingkan reaktan lainnya, atau konsentrasinya dijaga tetap konstan selama proses berlangsung. Kondisi tersebut menyebabkan laju reaksi tampak seolah-olah hanya bergantung pada satu reaktan saja, sehingga secara efektif menyerupai reaksi orde pertama. Model PFO juga dapat digunakan pada sistem dengan fraksi cakupan permukaan adsorbat rendah, memungkinkan pendekatan linier terhadap laju adsorpsi sebagai fungsi dari konsentrasi adsorbat (Ezzati *et al.*, 2024).

**Tabel 4. 5** Analisis kinetika orde pertama

Analisis kinetika orde pertama		
Sampel	Konstanta laju ( $\text{men}^{-1}$ )	$R^2$
BiSI Isopropanol	0,0207	0,9349
PANI	0,0013	0,9515
BiSI/PANI	0,0045	0,9858
$R^2$ adalah tingkat kesesuaian dengan model kinetika orde pertama, nilai 1 menunjukkan tingkat kesesuaian sempurna.		



**Gambar 4. 11** Analisis kinetika reaksi orde pertama pada (a) BiSI isopropanol; (b) PANI; (c) BiSI/PANI; dan (d) grafik perbandingan konstanta laju dari ketiga sampel

Hasil analisis regresi dari data aktivitas fotokatalitik dapat dilihat pada **Gambar 4.11** dan **Tabel 4.5**, Material BiSI Isopropanol, PANI, dan BiSI/PANI memiliki konstanta laju berturut-turut yaitu 0,0207; 0,0013; dan 0,0045 per menit. Berdasarkan data tersebut, konstanta laju fotodegradasi *methylene blue* tertinggi ditunjukkan oleh sampel BiSI isopropanol. Semakin besar nilai konstanta laju, maka semakin cepat penurunan konsentrasi *methylene blue* yang terjadi selama proses penyinaran. Persamaan kinetika orde pertama menunjukkan bahwa konsentrasi zat warna akan menurun secara eksponensial seiring bertambahnya waktu reaksi.