

Studi Potensi Fotokatalis dari Material Kerangka Logam-Organik (*Metal-Organic Framework*) untuk Degradasi Zat Pewarna Limbah Batik

Winda A. Annisaputri¹, Anisah N. Azzah¹, Rafi D. Wibisono^{1*}

Jurusan Kimia, Fakultas MIPA, Universitas Brawijaya, Malang

* Email: rafidwiasis@gmail.com

Abstrak

Zat pewarna baik alami maupun sintetik dari industri tekstil seperti industri batik adalah salah satu sumber pencemar air yang berbahaya. Zat pewarna ini dapat menurunkan kualitas air, sehingga konsentrasi zat pewarna dalam perairan harus sesuai dengan aturan yang berlaku. Beberapa metode yang dapat digunakan untuk menurunkan kadar zat pewarna di air limbah antara lain adsorpsi, fotodegradasi, dan ozonolisis. Naskah ini mengkaji perkembangan material berbasis MOF sebagai kandidat katalis dalam fotodegradasi zat pewarna dalam air limbah. Penggunaan material berbasis MOF untuk fotokatalis masih relatif baru namun memiliki potensi besar untuk degradasi air limbah. Material ini dapat dikembangkan dari mineral alam yang banyak tersedia di Indonesia. Kajian ini dilakukan melalui tinjauan pustaka dimana artikel-artikel yang digunakan sebagai literatur utama diperoleh dari jurnal internasional berbahasa Inggris dengan tahun terbit mulai tahun 2000. Berdasarkan hasil kajian, MOF dapat dijadikan sebagai kandidat fotokatalis dari berbagai zat pewarna seperti MB (metil biru), MO (metil orange), MV (metil violet), RhB (rhodamine biru), dll dengan hasil efisiensi degradasi yang bervariasi hingga 100%. Namun, penggunaan fotokatalis MOF dalam sampel air limbah nyata belum pernah dilaporkan. Selain itu, meskipun fotokatalis berbasis MOF dapat diperoleh dari berbagai metode seperti solvotermal (hidrotermal), larutan, dan/atau metode gel, kajian tentang produksi MOF yang ramah lingkungan skala massal tetap diperlukan.

Kata kunci: MOF, fotokatalis, degradasi limbah organik, zat pewarna.

Abstract

Dyes, both natural or synthetic, from textile industries such as the batik industry are one of many dangerous contaminant in water. These dyes can reduce the quality of the water, hence dyes concentration in water should be decrease in accordance to environment regulation. Several methods that can be used to reduce dyes in wastewater include adsorption, photodegradation, and ozonolysis. This paper examines the development of MOF-based materials as catalyst candidates in the photodegradation of dyes in waste water. The use of MOF-based materials for photocatalysts is relatively new but has great potential for wastewater degradation.. This material can be developed from natural minerals that are widely available in Indonesia. The study was carried out with a narrative review approach in which the articles used as the main literature were obtained from international journals in English with the publication year starting in 2000. Based on the results of the study, MOF can be used as a photocatalyst candidate for various synthetic dyes such as MB (methylene blue), MO (methyl orange), MV (methylene violet), RhB (rhodamine blue), etc with various degradation efficiency up to 100%. However, the use of MOF photocatalysts in real wastewater samples has not been reported. In addition, although MOF-based photocatalysts can be obtained from various synthetic methods such as solvothermal (hydrothermal), solution, and/or gel method, studies on the mass-scale production of environmentally friendly MOFs are still needed.

Keywords: MOF, photocatalyst, organic waste degradation, dyes.

1. PENDAHULUAN

Batik merupakan salah satu warisan budaya asli Indonesia berupa kerajinan tekstil yang dikukuhkan oleh UNESCO pada tahun 2009. Upaya pelestarian batik telah dilakukan dengan banyaknya industri atau UMKM yang aktif memproduksi batik. Berdasarkan data

Kementrian ESDM Dirjen Mineral dan Batubara tahun 2019, terdapat 101 sentra industri batik yang didominasi Industri Kecil dan Menengah (IKM) tersebar di Indonesia [1]. Namun, air limbah dari industri yang menggunakan pewarna tekstil sintesis dapat berdampak negatif terhadap lingkungan. Air limbah yang mengandung pewarna tekstil secara signifikan mengurangi kualitas air, meningkatkan nilai *Biological* dan *Chemical Oxygen Demand* (BOD dan COD), mengganggu fotosintesis, menghambat pertumbuhan tanaman, masuk ke dalam rantai

Alamat Korespondensi Penulis:

Rafi Dwiasis Wibisono

Email : rafidwiasis@gmail.com

Alamat : Jurusan Kimia Fakultas MIPA, Universitas Brawijaya, Malang

makanan, memicu rekalsitransi dan bioakumulasi, dapat meningkatkan toksisitas, mutagenitas, serta karsinogenitas komunitas di air [2]. Oleh karena itu, zat pewarna dalam air limbah tersebut harus dikurangi atau bahkan didegradasikan terlebih dahulu sebelum dibuang ke lingkungan.

Salah satu metode degradasi pewarna tekstil yang telah dikembangkan adalah degradasi dengan fotokatalis. Prinsip dari metode ini adalah proses oksidasi pada senyawa zat pewarna tersebut. Salah satu kelebihan dari degradasi dengan fotokatalis adalah tidak membutuhkan metode pengolahan lanjutan dari hasil degradasinya [3]. Mekanisme reaksi pada proses degradasi fotokatalis adalah: (1) cahaya yang diserap oleh fotokatalis menghasilkan eksiton tereksitasi (pasangan e^-/H^+ lubang elektron), (2) eksiton masuk ke dalam fotokatalis dan terpisah untuk menghasilkan e^- dan H^+ situs foto-aktif, dan (3) elektron lepas atau situs aktif H^+ bereaksi dengan reaktan yang terserap pada permukaan katalis untuk menginisiasi reaksi kimia dan menjadi netral secara muatan [4]. Senyawa yang saat ini mulai dikembangkan sebagai fotokatalis pada degradasi zat pewarna adalah oksida logam dan material *metal organic framework* (MOF).

Sebagai contoh, fotodegradasi rhodamin 6G (R6G) oleh Fe-MOF di bawah cahaya tampak (550 nm) telah diteliti oleh Laurier *et al*, yang melaporkan bahwa Fe-MOF adalah katalis yang lebih baik daripada TiO_2 konvensional dan sifat strukturalnya cukup stabil setelah aktivitas fotokatalitik [5]. MOF memiliki rongga (*voids*) yang cukup besar karena penambahan ligan sebagai pilar. Besarnya rongga inilah yang dapat membuat MOF mampu menjadi katalis yang lebih baik dari pada oksida logam. Meskipun kemampuan adsorpsi oksida logam tidak sebaik MOF, tetapi oksida logam lebih mudah disintesis serta lebih terjangkau secara komersial [6]. Oksida logam juga sudah lebih dulu dikenal sebagai adsorben atau fotokatalis dari pada MOF, contohnya TiO_2 dan nano partikel ZnO [7].

MOF adalah kristal berpori yang tersusun dalam kisi-kisi tak terhingga antara kluster logam (contoh: unit bangun sekunder) dengan *linker* (penghubung) organik (contoh: ligan jembatan multidentat) melalui ikatan koordinasi. MOF dapat dijadikan fotokatalis karena simpul logam dan penghubung organik dapat dimodifikasi untuk meningkatkan absorpsi foton dan aktivitas katalis. Kemudian, sifat struktur kristal dari MOF memberikan hasil efektif pada transfer massa

saat fotokatalis sehingga laju fotokatalis meningkat. Material MOF ini dapat menjadi material fotokatalisis yang ideal. Hal ini dikarenakan, ion logam dan ligannya dapat dengan mudah dimodifikasi untuk meningkatkan absorpsi foton dan aktivitas katalitik [8].

Situs logam pada struktur MOF berperan penting dalam fungsi adsorben dari MOF. Ion logam pada pusat struktur MOF dipilih dari logam transisi seperti Cu, Zn, Mn, Co, dll [9]. Beberapa logam tersebut tersedia sebagai mineral alam dalam jumlah yang cukup besar di Indonesia. Misalnya pada tahun 2019, produksi olahan nikel mencapai 1.917.471,9 ton sedangkan olahan tembaga mencapai 180.203,82 ton [10]. MOF dengan berbagai jenis ion logam pusat telah dikembangkan untuk degradasi fotokatalis dengan hasil yang sangat baik [9–11]. Dengan kelimpahan mineral alami di Indonesia yang sangat besar, Indonesia memiliki potensi untuk memanfaatkan mineral logam tersebut sebagai salah satu bahan baku produksi MOF sebagai fotokatalis dalam degradasi zat pewarna.

Sementara itu, pemakaian zat pewarna tidak hanya ditemukan di industri berskala besar melainkan juga di industri kecil dan menengah. Selain industri batik (tekstil), terdapat pula industri yang menggunakan bahan pewarna, seperti industri makanan, industri bahan bangunan, dan industri percetakan. Seiring dengan semakin pesatnya industri batik di Indonesia dan perlunya upaya berkelanjutan dalam menjaga kualitas perairan, maka perlu dilakukan pengkajian tentang perkembangan penelitian tentang potensi MOF sebagai kandidat fotokatalis dalam pengolahan limbah industri batik. Hasil kajian ini diharapkan dapat membantu memperkuat pengembangan fotokatalis berbasis MOF untuk degradasi zat pewarna, memberikan alternatif pengolahan air limbah industri batik, maupun membuka peluang industri berbasis material MOF.

2. METODE PENELITIAN

Kajian ini merupakan kajian pustaka dengan metode *systematic review*, dimana artikel – artikel hasil penelitian yang digunakan sebagai pustaka utama diperoleh dari penelusuran basis-data daring dan/atau diterbitkan oleh jurnal internasional bereputasi dengan tahun terbit mulai dari 2000. Kata kunci dan batasan kajian yang digunakan untuk menyeleksi pustaka antara lain *synthesis, MOF, photocatalyst, photodegradation, dyes dan wastewater*.

Pembahasan dilakukan secara deskriptif kualitatif, dengan urutan topik pembahasan yaitu karakteristik limbah batik di Indonesia, metode yang sudah dikembangkan untuk degradasi zat pewarna, potensi MOF dalam degradasi zat pewarna, dan potensi pengembangan fotokatalis MOF di Indonesia.

3. HASIL DAN PEMBAHASAN

3.1 Karakteristik Limbah Batik di Indonesia

Dalam pembuatan batik, terdapat proses pencelupan kain ke dalam zat pewarna batik, kemudian dilakukan pencucian. Dalam proses tersebut, dihasilkan limbah cair dengan kandungan zat warna sisa yang tinggi [12]. Limbah dari pewarna batik dapat mengandung senyawa-senyawa organik yang berbahaya, serta tidak menutup kemungkinan bahwa limbah zat pewarna batik mengandung senyawa logam berat seperti krom heksavalen yang dapat menyebabkan kanker pada makhluk hidup [13]. Senyawa logam berat yang mungkin muncul dalam limbah industri batik cetak selain ion krom (Cr^{6+}) adalah ion logam nikel (Ni^{2+}), timbal (Pb^{2+}), mangan (Mn^{2+}), dan tembaga (Cu^{2+}) [14]. Senyawa tersebut akan tidak berbahaya apabila berada di bawah kadar maksimum (baku mutu air limbah) yang sudah ditetapkan. Di limbah cair, parameter yang digunakan antara lain BOD, COD, pH, DO, TSS, kadar lemak, dan kadar logam berat Cr^{6+} (mg/L) [12]. Beberapa hasil penelitian telah melaporkan karakteristik limbah cair di beberapa lokasi di Indonesia (Tabel 1). Di semua lokasi sampel, nilai COD air limbah batik cukup tinggi, yang salah satunya karena tingginya kandungan zat pewarna sintesis yang ada di air limbah tersebut. Oleh karena itu diperlukan penanganan atau pengolahan sebelum air limbah dibuang ke lingkungan.

Tabel 1. Karakteristik limbah cair di berbagai daerah di Indonesia

No	Nama penulis dan lokasi air limbah	Hasil Analisa
1	Indrayani, Yogyakarta (2019) [15]	pH: 7,2 BOD: 2050 COD: 7817,5 TSS: 1315 TDS: 483 Krom: <0,0213 Amonia total ($\text{NH}_3\text{-N}$): 0,2463 Sulfida (S): 0,5218 Minyak: 11
2	Octarina E., Sidoarjo (2015) [16]	pH: 8,77 BOD: 261,25 mg/L COD: 1066 mg/L Warna: 3050 Pt-Co

3	Agustina T. E., dkk, Palembang (2011) [17]	pH: 6 COD: 4230,366 mg/L Amoniak total: 5,47 mg/L Fenol total: 0,008 mg/L TSS: 535 mg/L Sulfida: 0,04 mg/L Krom total: 0,1385 mg/L Besi: 2,0587 mg/L Tembaga: 0,2696 mg/L Seng: 54,7175 mg/L Kadmium: 0,0063 mg/L Timbal: 0,2349 mg/L
4	Aryani Y., dkk, Surakarta (2004) [18]	pH: 6,9 BOD: 869 COD: 2200

3.2. Metode yang Sudah Dikembangkan Untuk Degradasi Zat Pewarna

MOF dan oksida logam menjadi salah satu topik yang dibicarakan dua dekade terakhir karena keberagaman aplikasi industri dan efektivitasnya dalam pengolahan air limbah [19]. Nanopartikel seperti MOF dan oksida logam juga mendapat perhatian para peneliti karena rasio luas permukaan terhadap volume yang lebih tinggi. Nanopartikel menghasilkan lebih banyak gugus hidroksil yang membantu dalam mengoksidasi polutan organik [6]. Polutan organik pada air diantaranya zat pewarna [20], pestisida [21], dan tumpahan minyak [22].

Perwarna sintesis sering ditambahkan pada berbagai industri, seperti industri tekstil, makanan dan minuman, automotif, kosmetik dan lainnya. Air limbah yang mengandung zat pewarna sulit terdegradasi karena kelarutan dan stabilitasnya yang dapat menimbulkan dampak buruk bagi ekosistem air. Saat ini, ada empat metode yang telah dikembangkan untuk mengurangi atau bahkan menghilangkan kontaminan organik dari air, yaitu adsorpsi fisik, flokulasi, oksidasi kimiawi, dan degradasi fotokatalitik [20-21]. Untuk kontaminan yang lebih spesifik, misalkan zat warna, dapat juga digunakan metode bioremediasi [2], ozonolisis [23], degradasi fotokatalitik, *reverse osmosis*, dan pengendapan dengan CaCO_3 [24]. Metode ozonolisis pernah dilaporkan untuk mendegradasi zat perwarna *Cl acid black 1* (AB1), *Cl acid yellow 19* (AY19) dan *Cl acid orange 7* (AO7) dengan efektifitas >75% [23]. Salah satu hal yang perlu diperhatikan dalam metode ozonolisis ini adalah kemungkinan dihasilkannya produk samping degradasi (tergantung jenis polutannya) yang beracun atau masih berbahaya bagi lingkungan [25, 26]. Selain itu, untuk volume limbah yang besar, diperlukan energi yang cukup besar untuk produksi gas ozon secara berkelanjutan. Secara tidak langsung juga

berdampak pada kestabilan konsentrasi ozon dan efisiensi waktu degradasi.

Khususnya untuk fotokatalis, oksida logam atau semikonduktor seperti TiO_2 , ZnO , SnO_2 sudah terlebih dulu dikembangkan karena ketersediaan di alam yang cukup besar, banyaknya pilihan modifikasi, dan kemampuan fotokatalitiknya yang baik dalam mendegradasi polutan organik maupun zat pewarna sintesis. Meskipun pembuatan fotokatalis berbasis semikonduktor cukup sederhana dan dapat diproduksi dengan skala besar, namun ada beberapa keterbatasan dalam penggunaan fotokatalis ini, sebagaimana telah dirangkum oleh Kaur *et al* (2020), antara lain [27]:

- a. Beberapa fotokatalis semikonduktor tidak stabil di bawah kondisi kerjanya karena katalis ini mengalami foto-korosi saat diterangi dengan foton cahaya di bawah media berair. Ada sebagian ion logam dari fotokatalis bermigrasi ke dalam larutan, yang akhirnya menghasilkan pelarutan katalis. Fotokatalis semikonduktor, seperti sulfida logam dan beberapa oksida logam juga dapat menyebabkan fotokorosi
- b. Efisiensi pemisahan yang rendah dari fotokatalis semikonduktor juga merupakan salah satu kelemahan, pemisahan beberapa oksida logam, seperti TiO_2 , terkadang sulit dilakukan.
- c. Ukuran partikel yang sangat kecil dari fotokatalis semikonduktor menyebabkan aglomerasi karena rasio luas permukaan terhadap volume yang besar dan energi permukaan yang tinggi dan dengan demikian menurunkan aktivitas.

Penggunaan MOF sebagai fotokatalis merupakan metode yang masih relatif baru dikembangkan untuk degradasi zat pewarna dari air. Pada metode fotokatalis, foton dari sumber cahaya akan diserap oleh permukaan katalis, yang kemudian dihasilkan radikal bebas misalnya radikal hidroksil. Radikal bebas ini kemudian dapat mengalami reaksi sekunder, seperti elektrolisis air [28]. Fotodegradasi terjadi saat ada perbedaan energi cahaya yang dipancarkan dan energi pada celah pita [6]. Elektron negatif pada pita valensi memperoleh energi dan mengarahkan ke pita konduksi. Ketika cahaya yang dipancarkan memiliki energi lebih besar dibanding energi pada celah pita, elektron negatif menghasilkan lubang pada pita valensi dan kemudian berlangsung reduksi dan oksidasi setengah reaksi dengan masing-masing elektron. Saat terkena cahaya, MOF akan berperilaku

sebagai semikonduktor, oleh karena itu, MOF dapat memiliki potensi sebagai fotokatalis [28]. Setelah dipancarkan cahaya, eksitasi elektron terjadi di MOF yang kemudian diikuti oleh transfer elektron lainnya.

MIL (*Material of Institute Lavoisier*) merupakan MOF yang pernah diteliti sebagai fotokatalis (2011) untuk degradasi perwarna metilen biru (MB) dan metil orange (MO) [29]. Fotokatalisis dilakukan dengan tiga jenis MOF yaitu MIL-53-Fe, MIL-53-Al, dan MIL-53-Cr, dengan bantuan sinar UV-Vis dan iradiasi cahaya tampak. Dari hasil penelitian tersebut, degradasi MB terjadi setelah menit 40, namun hanya MIL-53-Fe yang berhasil mendegradasi MB dengan keberhasilan degradasi rendah (<15%), sedangkan untuk degradasi metil orange (MO), MIL-53-Fe mampu mendegradasi hingga 64% [29]. Sebelumnya Gascon *et al* (2008) menggunakan MOF isoretikuler (IRMOF-9, IRMOF-8, IRMOF-7, IRMOF-2 dan IRMOF-1) sebagai fotokatalis namun untuk foto-oksidasi fase gas propena, dimana IRMOF-8 menunjukkan hasil aktifitas fotokatalitik yang lebih baik dari oksida logam ZnO [30].

Selain efisiensi fotokatalitik, stabilitas fotokatalitik juga merupakan salah satu faktor yang sangat penting dalam aplikasi MOF sebagai degradasi polutan dalam air limbah. Berbagai artikel penelitian melaporkan penggunaan MOF untuk fotokatalis dan menunjukkan hasil yang baik dalam proses degradasi limbah, seperti reduksi Cr(VI) [31], degradasi polutan zat pewarna, polutan petrokimia, polutan obat-obatan, dll [27].

Secara umum, fotokatalis berbasis MOF memiliki beberapa keunggulan sebagai kandidat dalam degradasi limbah organik [27], antara lain:

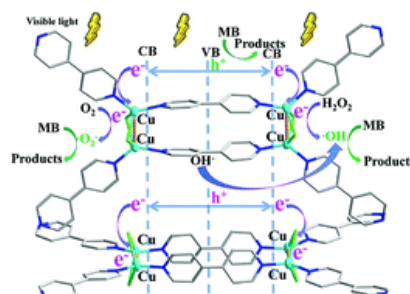
- pilihan strategi sintesis yang bervariasi dan fleksibel termasuk solvothermal, difusi lambat, ultrasonikasi, dan juga modifikasi pasca sintesis dapat menghasilkan berbagai jenis MOF dengan struktur kristal dan morfologi yang bervariasi,
- struktur kristal dan porositas tertentu dari MOF terbukti bermanfaat dalam berbagai karakterisasi dan studi tentang korelasi antara struktur dengan sifat dan kemampuan fotokatalis,
- luas permukaan yang besar dan porositas intrinsik MOF dapat memudahkan difusi polutan dan molekul produk ke situs aktif melalui saluran terbukanya (*voids*), dan
- situs aktif yang dapat diatur dan fitur struktur termasuk ligan penghubung

organik dan kluster okso-logam menghasilkan berbagai aktivitas fotokatalitik di bawah penyinaran cahaya yang berbeda.

3.3. Potensi MOF dalam Degradasi Zat Pewarna

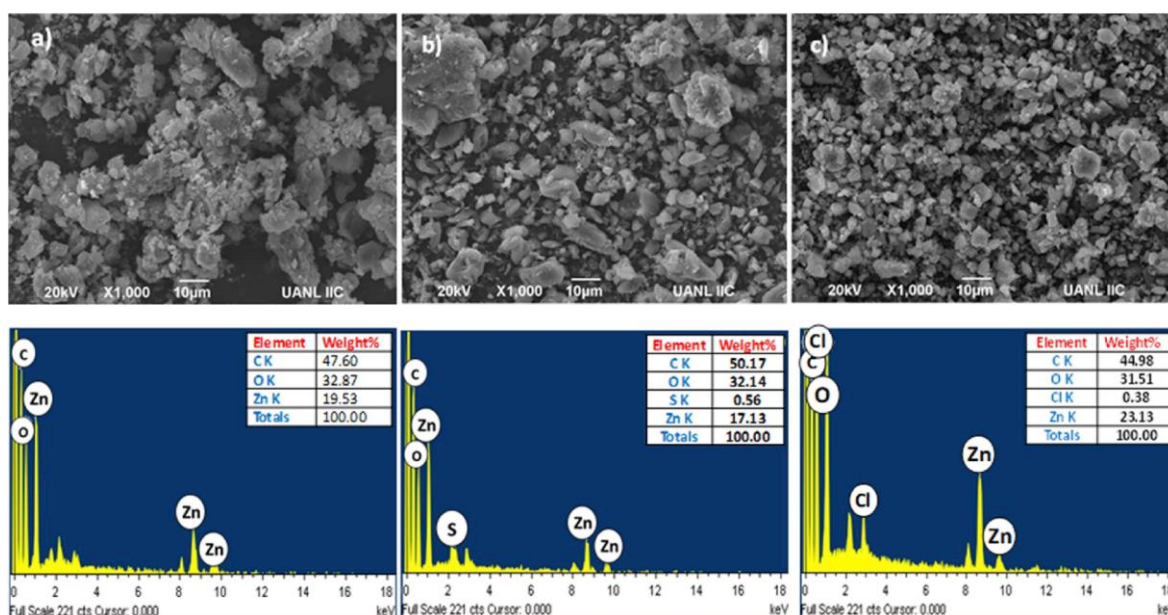
Karena adanya ruang kosong atau pori (*empty voids, channels*) dalam struktur MOF, maka MOF dapat berfungsi sebagai fotokatalis dan/atau sebagai adsorben [27]. Zhang, *et al* [11] melakukan penelitian dengan dua fotokatalis MOF yaitu $[\text{Co}(4,4'\text{-bipy})(\text{HCOO})_2]_n$ dan $[\text{Cu}(4,4'\text{-bipy})\text{Cl}]_n$ untuk degradasi metilen biru (MB). Hasil penelitian tersebut menunjukkan bahwa penambahan akseptor elektron H_2O_2 dapat meningkatkan kinerja degradasi fotokatalitik MB secara signifikan melalui mekanisme transfer muatan ligan-ke-logam (LMCT), terutama $[\text{Cu}(4,4'\text{-bipy})\text{Cl}]_n$ yang memiliki kinerja fotodegradasi lebih baik daripada $[\text{Co}(4,4'\text{-bipy})(\text{HCOO})_2]_n$ pada kondisi yang sama (Gambar 1). Hasil degradasi MB dengan fotokatalis tersebut menghasilkan nilai efisiensi sebesar 93.93% untuk $[\text{Cu}(4,4'\text{-bipy})\text{Cl}]_n$ dan 54.70% untuk $[\text{Co}(4,4'\text{-bipy})(\text{HCOO})_2]_n$. Selain itu, kompleks $[\text{Cu}(4,4'\text{-bipy})\text{Cl}]_n$ menunjukkan aktivitas yang stabil untuk degradasi MB hingga empat penggunaan berturut-turut. Karena keunggulan tersebut, struktur yang stabil, biaya rendah dan hasil tinggi, fotokatalis berbasis MOF ini berpotensi dalam pemurnian air limbah [11].

Sementara kajian adsorpsi MOF untuk zat pewarna juga pernah dilaporkan oleh El Salam & Zaki (2018) dimana Ni-MOF dan NiCu-BTC yang digunakan berfungsi sebagai adsorben MB. Aktivitas adsorpsi dikarenakan adanya interaksi antara MB dan MOF yang bersifat adsorpsi fisika dan kimia. Nilai adsorpsi MB diperoleh sebesar 765.5 mg/g untuk Ni-MOF dan 798.0 mg/g untuk NiCu-BTC [32].



Gambar 1. Ilustrasi sederhana proses degradasi MB oleh $[\text{Cu}(4,4'\text{-bipy})\text{Cl}]_n$ dengan bantuan H_2O_2 [11].

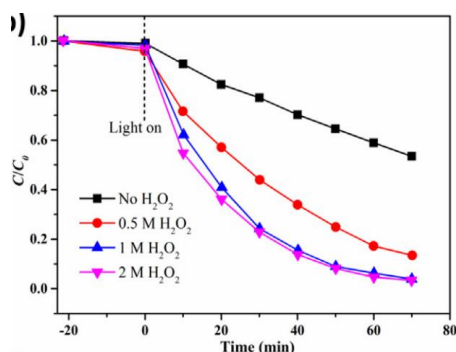
Penelitian tentang kajian MOF yang dapat berfungsi ganda sebagai adsorben sekaligus fotokatalis juga pernah dilaporkan oleh Herrera *et al* (2020) [33]. MOF Zn-BDC mampu mengadsorpsi dan mendegradasi metil orange (MO) dan metilen biru (MB). Analisa SEM dari MOF Zn-BDC sebelum dan sesudah mengadsorpsi MO dan MB disajikan di Gambar 2.



Gambar 2. Hasil analisa SEM dan EDS dari Zn-BDC: (a) sebelum adsorpsi, (b) sesudah adsorpsi MO, dan (c) sesudah adsorpsi MB [33].

Untuk adsorpsi MO, diperoleh nilai kapasitas adsorpsi sebesar 350 mg/g dengan nilai efisiensi degradasi sebesar 47%. Sedangkan kapasitas adsorpsi MB diperoleh sebesar 98 mg/g dengan efisiensi degradasi sebesar 62.3%. Hal ini menunjukkan bahwa MOF lebih berperan sebagai fotokatalis daripada adsorben zat pewarna. Mekanisme yang diusulkan dari degradasi dengan Zn-BDC dimulai dengan adsorpsi karena interaksi elektrostatis. Kemudian MOF menyerap radiasi matahari sehingga terjadi transfer muatan dari garis konduksi (LUMO) ke garis valensi (HOMO) dan kemudian bereaksi dengan air menghasilkan spesies oksida seperti radikal hidroksil yang menyerang MO. MO kemudian membentuk intermediat dan terkonversi menjadi molekul yang lebih sederhana. Mekanisme ini juga terjadi pada degradasi MB. Kapasitas adsorpsi MB sebesar 98 mg/g dan efisiensi degradasi fotokatalis 62.3%. Hal ini menunjukkan bahwa MOF lebih dominan berperan sebagai fotokatalis daripada sebagai adsorben [33].

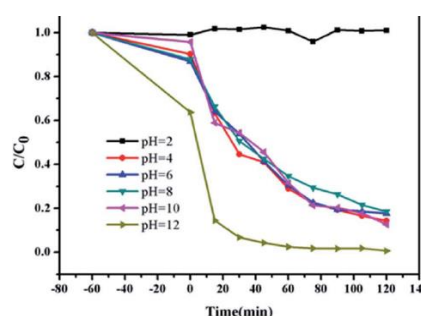
Penambahan zat pengoksidasi juga dapat meningkatkan efisiensi degradasi secara signifikan [34]. Variasi konsentrasi H_2O_2 untuk degradasi RhB dengan MOF $\{[Cu_8C_{15}(CPT)_8(H_2O)_4](HSiW_{12})(H_2O)_{20}(CH_3CN)_4\}_n$ menunjukkan bahwa degradasi dengan penambahan H_2O_2 1.0 M menghasilkan nilai efisiensi terbaik sebesar 97%. H_2O_2 menghasilkan radikal hidroksil untuk oksidasi RhB. Selain itu kelebihan H_2O_2 dapat menghasilkan radikal perhidroksi dengan potensial oksidasi yang lebih rendah. Pengaruh H_2O_2 dapat dilihat pada Gambar 3 [34].



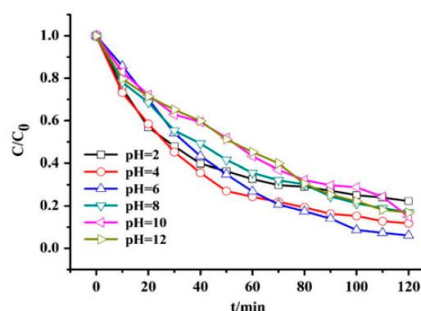
Gambar 3. Hasil fotodegradasi RhB dengan penambahan variasi konsentrasi H_2O_2 [33].

Derajat keasaman (pH) larutan juga mempengaruhi kemampuan MOF dalam mendegradasi zat pewarna [35]. Contohnya saat MOF ZIF-8 digunakan dalam fotodegradasi MB,

diperoleh hasil yaitu ZIF-8 bekerja efektif pada rentang pH 4-12. Pada pH sangat asam tidak terjadi adsorpsi dan degradasi (Gambar 4). Peningkatan produksi OH^- dapat menetralkan H^+ yang dihasilkan oleh fotokatalis sehingga meningkatkan efisiensi degradasi [35]. Namun ada kasus dimana pH larutan tidak mempengaruhi secara signifikan kinerja fotokatalitik dari MOF yang digunakan. Contohnya pada $[Zn_2(odpt)(bpy)(H_2O)](bpy)_{0.5}$ untuk degradasi MB dan MO, dimana MOF ini dapat bekerja dengan baik pada semua titik rentang pH 2-12, sebagaimana ditunjukkan di Gambar 5 [36].



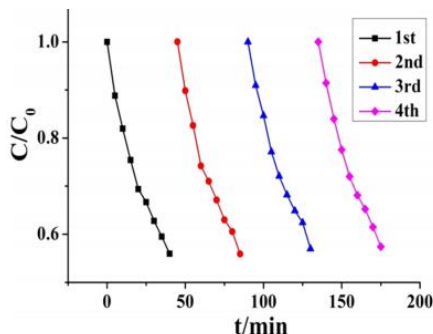
Gambar 4. Pengaruh pH larutan pada degradasi MB dengan MOF ZIF-8 [35].



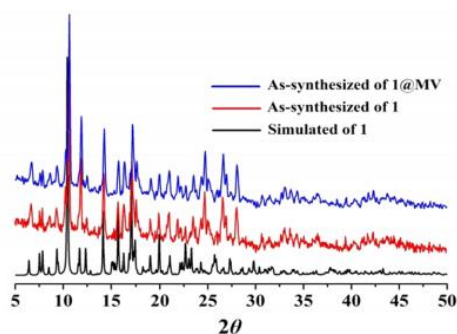
Gambar 5. Pengaruh pH yang tidak signifikan pada degradasi MB oleh MOF $[Zn_2(odpt)(bpy)(H_2O)](bpy)_{0.5}$ (kondisi percobaan: 0.05 g MOF dalam 200 mL larutan MB dengan konsentrasi 10 mg/L) [36].

Kemampuan regenerasi MOF sebagai fotokatalis, selain pernah dilaporkan oleh Zhang *et al* (2016) [11], juga telah diteliti oleh Zhou *et al* (2020) [37]. Setelah uji degradasi metil ungu (MV) dengan fotokatalis $\{[Co_2(bdc)_2(bmp)_{1.5}]\cdot DMF\cdot 1.5H_2O\}_n$, dimana regenerasi MOF tersebut cukup hanya dicuci dengan air dan dikeringkan, kemampuan fotodegradasinya masih menghasilkan efisiensi degradasi yang tinggi meskipun dilakukan hingga 4 putaran (Gambar 6). Hasil analisa *powder*-XRD dari fotokatalis setelah 4 kali penggunaan juga menunjukkan kualitas yang hampir sama dengan

saat MOF tersebut baru pertama kali dibuat (Gambar 7). Hal ini menandakan bahwa MOF tersebut memiliki kemampuan pemakaian ulang yang baik dan sekaligus kandidat fotokatalis yang ekonomis.



Gambar 6. Hasil uji pengulangan degradasi MV dengan fotokatalis $[\text{Co}_2(\text{bdc})_2(\text{bmp})_{1.5}]\cdot\text{DMF}\cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ hingga 4 siklus [37].



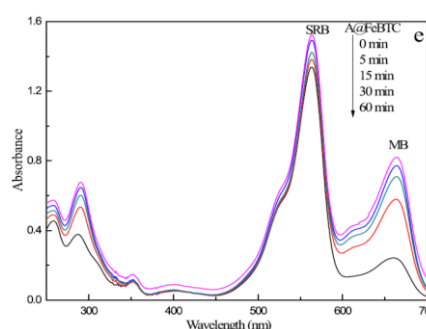
Gambar 7. Pola difraksi dari $[\text{Co}_2(\text{bdc})_2(\text{bmp})_{1.5}]\cdot\text{DMF}\cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ sebelum (merah) dan sesudah (biru) proses fotodegradasi MV - 4 siklus [37].

Beberapa MOF juga ada yang memiliki kemampuan selektivitas untuk target analit zat pewarna tertentu. Hasil penelitian Araya *et al* (2017) menggunakan MOF A@Fe-BTC menunjukkan kemampuan menyerap dan mendegradasi pewarna kationik lebih baik daripada pewarna anionik (Gambar 8). Selektivitas dari A@Fe-BTC diuji dengan fotodegradasi campuran pewarna anionik SRB (sulforhodamine B) dan pewarna kationik MB, dimana efisiensi degradasi kationik MB (71%) jauh lebih tinggi dibandingkan anionik SRB (21%) [38].

Sementara itu, mekanisme secara rinci fotodegradasi zat pewarna dengan berbagai jenis MOF bisa jadi berbeda-beda, namun secara umum dapat dijelaskan sebagai berikut [27]:

- Transfer elektron terjadi dari orbital molekul terisi tertinggi (HOMO) ke orbital molekul kosong terendah (LUMO) dengan adanya sinar UV.

- HOMO terdiri dari orbital ikatan 2p nitrogen / oksigen (pita valensi), dan LUMO terutama berhubungan dengan orbital logam kosong ($M = \text{Zn} / \text{Co} / \text{Cu} / \text{Ni} / \text{Cd}$, pita konduksi).
- Selama fotoeksitasi, transfer muatan berlangsung dari donor atom O / N dari ligan ke orbital d ion logam.
- Selain itu, diperlukan satu elektron lagi oleh HOMO untuk kembali ke keadaan stabilnya, dan satu elektron ditangkap dari molekul H_2O dan kemudian diberi oksigen untuk membentuk spesies aktif $\cdot\text{OH}$.
- Radikal $\cdot\text{OH}$ ini kemudian menyerang molekul MB dan menguraikannya untuk menyelesaikan proses fotokatalitik.



Gambar 8. Selektivitas fotodegradasi campuran SRB dan MB dengan MOF A@FeBTC di bawah radiasi sinar tampak [38].

Hingga saat ini, sudah banyak MOF yang pernah digunakan untuk fotodegradasi zat pewarna (skala laboratorium) dengan hasil yang sangat bervariasi, sebagian besar MOF yang digunakan berbasis ion logam transisi seperti Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, dll [27]. Beberapa senyawa polimer koordinasi (1D dan 2D) juga berpotensi sebagai fotokatalis [39, 40] namun tidak masuk dalam pembahasan di studi ini. Sebagian MOF dapat juga dimodifikasi atau dicampur dengan bahan lain seperti grafena oksida, nanopartikel oksida logam, dll. Beberapa fotokatalis MOF yang menghasilkan persen degradasi zat pewarna cukup tinggi ($\geq 80\%$), beserta metode sintesis MOF-nya disajikan di Tabel 2.

Tabel 2. Beberapa fotokatalis MOF yang memberikan hasil persen degradasi zat pewarna yang tinggi ($\geq 80\%$)

No	Fotokatalis MOF* dan metode sintesis	Zat pewarna, kondisi, dan persen degradasi
1	$[\text{Cu}(4,4'\text{-bipy})\text{Cl}]_n$; hidrotermal [11]	MB (10mg/L), 150 menit, 93.93%
2	$[\text{Cu}_8\text{C}_{15}(\text{CPT})_8(\text{H}_2\text{O})_4](\text{HSiW}_{12}(\text{H}_2\text{O})_{20}(\text{CH}_3\text{CN})_4)_n$; solvothermal [34]	RhB (10 ppm), 70 menit, 97%
3	ZIF-8; larutan [3]	MB (10mg/L), 120 menit, 82.3%

4	$\{[Zn_2(odpt)(bpy)(H_2O)](bpy)_{0.5}n\}$; hidrotermal [36]	MO (10mg/L), 120 menit, 91.7% MB (10mg/L), 120 menit, 90.9%
5	BiOBr/GO/MOF-5; solvothermal [41]	RhB (10 mg/L), 120 menit, 92%
6	A@FeBTC; hidrotermal [38]	RhB (0.035 g/L), 60 menit, 93.5%
7	$[Zn_2(bdc)(dabco)_2]_n$; solvothermal [42]	MB (5×10^{-5} M), 6 menit, 99%
8	Ni/Zn-MOF-5; solvothermal [43]	MB(12 mg/L), 100 menit, 91%
9	Co/Zn-MOF-5; solvothermal [43]	MB (12 mg/L), 100 menit, 98%
10	C@Fe-MOF; solvothermal [44]	MO (20 ppm), 4 menit, 92.5%
11	La-NDC MOF; solvothermal [45]	RhB (5ppm), 120 menit, 89.3%
12	MIL-53(Fe); hidrotermal [29]	MB (4×10^{-4} mol/l), 20 menit, 99%
13	VNU-1-P; solvothermal [46]	MB (100 ppm), 3 jam, 100% MO (100 ppm), 3 jam, 83%
14	$\{[Zn_4O(2,6-ndc)_3(dmf)_{1.5}(H_2O)_{0.5}] \cdot 4dmf \cdot 7.5H_2O\}_n$ (UTSA-38); solvothermal [47]	MO, 120 menit, terdekomposisi sempurna
15	$[Cd(btec)_{0.5}(bimb)_{0.5}n]$; hidrotermal [48]	X3B (6×10^{-6} mol/L), 540 menit, 90%
16	$[Co(btec)_{0.5}(4,4'-bimb)]_n$; hidrotermal [48]	X3B (6×10^{-6} mol/L), 540 menit, 80%
17	$[Ni(btec)_{0.5}(bimb)]_n$; hidrotermal [48]	X3B (6×10^{-6} mol/L), 540 menit, 80%
18	$\{[Cd(4,4'-bpy)(H_2O)_2(S_2O_3)] \cdot 2H_2O\}_n$; hidrotermal [49]	MB (25 ppm), 60 menit, 86%
19	$[Cd_2(4,4'-bpy)_3(S_2O_3)_2]_n$; hidrotermal [49]	MB (25 ppm), 60 menit, 84%
20	$[Cd(2-ATC)_3(4,4'-bpy)_2]_n$; solvothermal [50]	MB (5×10^{-5} M), 90 menit, 82 %
21	$\{[Co_2(4,4'-bpy)](4,4'-oba)_2\}_n$; hidrotermal [51]	MB (100 ppm), 90 menit, 90 %
22	$\{[Ni_2(4,4'-bpy)_2](4,4'-oba)_2 \cdot H_2O\}_n$; hidrotermal [51]	MB (100 ppm), 90 menit, 80%
23	$\{[Co(TPPA)(sdba)]_2\}_n$; hidrotermal [52]	RhB (1.0×10^{-4} mol/L), 60 menit, 94%
24	$[Ti_2(Hdobdc)_2(H_2dobdc)]_n$ or NTU-9; larutan [53]	RhB, 80 mneit, 100%
25	$\{[S[Pb_2(bpe)]_2(PF_6)_4]_n\}$; reaksi padat [54]	Sunset Yellow, 60 menit, 100% MO (100.0 mg/L), 300 menit, 95%
26	BiOBr/Uio-66; solvothermal [55]	RhB (0.03 mM), 15 menit, 100%
27	$\{[Ag_2(pdbmb)_2(CF_3SO_3)_2] \cdot H_2O\}_n$; larutan [56]	MB (1 g/dm ³), 540 menit, 90%
28	$\{[Ag_4(4,4'-bpy)_4(ap)_2] \cdot 11H_2O\}_n$; hidrotermal [57]	MB (5mg/L), 180 menit, 98.2%
29	$\{[Ag_2(4,4'-bpy)_2(npdc)] \cdot 2H_2O\}_n$; hidrotermal [57]	MB (5mg/L), 180 menit, 99.8%
30	$\{[Ag_2(dpe)_{1.5}(bdc)_{0.5}(sdbc)_{0.5}] \cdot 7H_2O\}_n$; hidrotermal [57]	MB (5mg/L), 180 menit, 99.9%
31	$[Ag_2(phen)UO_2(btec)]_n$; hidrotermal [58]	RhB (0.10 mmol/L), 120 menit, 99%
32	$[(UO_2)_2(bta)(DMA)]_n$; larutan [59]	RhB, 130 menit, 100%
33	$[UO_2(1,4-ndc)(DMSO)_2]_n$	RhB, 70 menit, 100%

34	$[UO_2(1,4-ndc)(CH_2OH)_2]_n$; larutan [60]	RhB, 70 menit, 100%
35	$[Gd(H_2O)_3Co(2,2-pdc)_3]_n$; hidrotermal [61]	RBBR (100 ppm), 90 menit, 90 %
36	$\{[Sm(H_2O)_4(pdc)]_3[Sm(H_2O)_3(pdc)][SiMo_{12}O_{40}] \cdot 3H_2O\}_n$; hidrotermal [62]	RhB (2.0×10^{-5} mol/L), 240 menit, 85%

* istilah atau singkatan senyawa ligan merujuk pada artikel asli.

Berdasarkan contoh MOF yang tersaji di Tabel 2, banyak hasil penelitian yang menunjukkan hasil degradasi zat pewarna dengan fotokatalis MOF. Dengan kata lain, banyak pilihan senyawa MOF yang bisa digunakan untuk aplikasi lebih lanjut dalam penguraian limbah organik khususnya yang mengandung polutan zat pewarna. Jenis zat pewarna yang diteliti juga bervariasi, seperti MB, MO, MV, RhB, X3B, RBBR, dll. Namun untuk uji degradasi dari limbah asli, belum ada hasil penelitian yang dipublikasikan. Uji degradasi air limbah asli dengan fotokatalis MOF penting dilakukan karena bersifat lebih kompleks sehingga kondisi dan kandungan polutan dalam air limbah seringkali berbeda dengan kondisi uji di laboratorium.

Di antara beberapa metode sintesis (Tabel 2), solvothermal merupakan metode yang seringkali digunakan untuk mendapatkan MOF. Metode solvothermal yang menggunakan pelarut air disebut hidrotermal. Metode ini memerlukan alat khusus (*autoclave*) dan menggunakan suhu tinggi (100-200 °C). Sintesis MOF juga bisa dilakukan dengan metode lain seperti reaksi zat padat [54], metode larutan [3, 53, 56, 59, 60, 63, 64, 65], dan metode gel [66, 67]. Rendemen sintesis sangat bervariasi sesuai dengan metode yang digunakan dan tergantung bahan baku, pelarut, serta kondisi reaksi.

3.4 Potensi Pengembangan Fotokatalis MOF di Indonesia

Dalam konteks Indonesia, MOF berpeluang untuk dikembangkan sebagai fotokatalis karena pesatnya perkembangan industri berbasis zat pewarna yang menghasilkan limbah organik dalam jumlah yang besar. Oleh karena itu pengembangan metode degradasi limbah organik yang efektif dan terjangkau masih tetap diperlukan. Ion logam yang akan digunakan sebagai MOF juga dapat diolah dari berbagai jenis mineral alam yang melimpah di Indonesia, misalnya tembaga dan nikel.

Khususnya nikel, tercatat 52.8 juta ton biji nikel mentah dihasilkan di 2019 dan sebanyak 30

juta ton diekspor ke luar negeri [68]. Seiring dengan adanya agenda nasional pemerintah RI tentang pengolahan mineral alam seperti bijih nikel menjadi bahan setengah jadi sebelum diekspor maka potensi pemanfaatan konsentrat nikel untuk pengembangan fotokatalis Ni-MOF cukup terbuka lebar. Beberapa MOF berbasis ion nikel juga telah diuji sebagai fotokatalis maupun adsorben zat pewarna MB dan X3B dan memberikan hasil yang menjanjikan [32, 48, 51]. Selain nikel, MOF berbasis ion logam yang mineralnya tersedia berlimpah di Indonesia (seperti tembaga, seng, besi, dll) juga dapat dikembangkan. Bahkan mineral logam golongan tanah jarang (lantanida) juga dapat diolah terlebih dahulu menjadi Ln-MOF untuk meningkatkan nilai jualnya.

Secara umum, pengembangan mineral alam Indonesia menjadi material fungsional seperti fotokatalis MOF cukup menjanjikan karena beberapa alasan, antara lain ketersediaan sumber bahan baku yang melimpah, ketersediaan teknologi dan sumber daya manusia, banyaknya alternatif pilihan jenis MOF yang dikembangkan dan alternatif metode sintesisnya, waktu produksi yang cepat (solvothermal) dalam produksi skala industri. Meskipun demikian, pengembangan MOF sebaiknya tetap memperhatikan konsep industri hijau dan keberlangsungan hidup (*sustainability*) lingkungan sekitarnya, seperti penggunaan peralatan yang hemat energi, pemanfaatan energi terbarukan, atau bahan baku yang lebih ramah lingkungan sehingga kelestarian alam tetap terjaga.

4. KESIMPULAN

Material berbasis MOF dapat dijadikan sebagai kandidat fotokatalis dari berbagai zat pewarna seperti MB (metil biru), MO (metil orange), MV (metil violet), RhB (rhodamine biru), dll. dengan hasil efisiensi degradasi yang bervariasi hingga 100%. Namun, uji degradasi dalam sampel air limbah asli dengan fotokatalis MOF belum pernah dilaporkan. Selain itu, meskipun fotokatalis berbasis MOF dapat diperoleh dari berbagai metode seperti solvothermal (hidrotermal), larutan, dan/atau metode gel, kajian tentang produksi MOF yang hemat energi dan ramah lingkungan skala industri tetap diperlukan.

DAFTAR PUSTAKA

- [1] Kemenperin RI. 2019. **Selain Padat Karya, Industri Batik Punya Orientasi Ekspor.**

- Siaran Pers*, 2 Oktober 2019. Diakses 1 November 2020. <https://kemenperin.go.id/artikel/21115/Selain-Padat-Karya,-Industri-Batik-Punya-Orientasi-Ekspor>.
- [2] Lellis, B., Fávaro-Polonio, C. Z., Pamphile, J. A. & Polonio, J. C. 2019. **Effects of Textile Dyes on Health and The Environment and Bioremediation Potential of Living Organisms.** *Biotechnol. Res. Innov.* 3 (2). 275–290.
- [3] Karthik, V., Saravanan, K., Bharathi, P. et al. 2014. **An Overview of Treatments for The Removal of Textile Dyes.** *J. Chem. Pharm. Sci.* 7 (4). 301–307.
- [4] Zhang, T., Jin, Y., Shi, Y. et al. 2019. **Modulating Photoelectronic Performance of Metal–organic Frameworks for Premium Photocatalysis.** *Coord. Chem. Rev.*, 380. 201–229.
- [5] Laurier, K.G.M., Vermoortele, F., Ameloot, R. et al. 2013. **Iron(III)-Based Metal–Organic Frameworks as Visible Light Photocatalysts.** *J. Am. Chem. Soc.*, 135 (39). 14488–14491.
- [6] Gautam, S., Agrawal, H., Thakur, M. et al. 2020. **Metal Oxides and Metal Organic Frameworks for the Photocatalytic Degradation: A Review.** *J. Environ. Chem. Eng.* 8 (3). ID. 103726
- [7] Ma, Y., Wang, X., Jia, Y. et al. 2014. **Titanium Dioxide – Based Nanomaterials for Photocatalytic Fuel Generations.** *Chem. Rev.* 114 (19). 9987–10043.
- [8] Younis, S. A., Kwon, E. E., Qasim, M. et al. 2020. **Metal-organic Framework as A Photocatalyst: Progress in Modulation Strategies and Environmental/energy Applications.** *Prog. Energy Combust. Sci.* 81. ID 100870
- [9] Maponya, T.C., Hato, M.J., Modibane, K.D. & Makgopa, K. 2020. **Metal–Organic Frameworks as Possible Candidates for Photocatalytic Degradation of Dyes in Wastewater** in *Photocatalysts in Advanced Oxidation Processes for Wastewater Treatment*, 1st ed., editor: Fosso-Kankeu, E., Pandey, S. & Ray, S.S. Wiley, New York. 65–91.
- [10] Kementerian Energi dan Sumberdaya Mineral RI. 2020. **Laporan Kinerja Kementerian ESDM Tahun 2019.** Jakarta. diakses 01 Oktober 2020. <https://www.esdm.go.id/assets/media/cont>

- ent/content-laporan-kinerja-kementerian-esdm-2019.pdf
- [11] Zhang, M., Wang, L., Tianyu, Z. et al. 2016. **Two Pure MOF-photocatalysts with Readily Preparation for the Degradation of Methylene Blue Dye Under Visible Light.** *Dalton Trans.* 45 (1). 93–97.
 - [12] Fidiastuti, H.R. & Lathifah, A.S. 2018. **Uji Karakteristik Limbah Cair Industri Batik Tulungagung: Penelitian Pendahuluan.** *Prosiding Seminar Nasional Pendidikan Biologi dan Saintek ke-3*, UMS Surakarta. 296–300.
 - [13] Sasongko, D.P. & Tresna, W.P. 2010. **Identifikasi Unsur dan Kadar Logam Berat pada Limbah Pewarna Batik dengan Metode Analisis Pengaktifan.** *Jurnal Ilmu Pengetahuan dan Teknologi TELAAH.* 27. 22–27.
 - [14] Jannah, I.N. & Muhimmatin, I. **Pengelolaan Limbah Cair Industri Batik Menggunakan Mikroorganisme di Kecamatan Cluring Kabupaten Banyuwangi.** *Warta Pengabdian.* 13 (3). 106–115.
 - [15] Indrayani, L. 2019. **Teknologi Pengolahan Limbah Cair Batik dengan IPAL BBKB Sebagai Salah Satu Alternatif Percontohan bagi Industri Batik.** *Prosiding Seminar Nasional Teknik Kimia Kejuangan.* UPN Veteran Yogyakarta. H8-1 – H8-9.
 - [16] Octarina, E. 2015. **Uji Penurunan kandungan BOD dan COD pada Limbah Cair Industri Batik menggunakan *Scirpus grossus* dan *Egeria densa*.** *Skripsi.* Teknik Lingkungan ITS, Surabaya.
 - [17] Agustina, T.E., Nurisman, E., Haryani, N. & Novisa, A. 2011. **Pengolahan Air Limbah Pewarna Sintetis Dengan Menggunakan Reagen Fenton.** *Prosiding Seminar Nasional AVoEr ke -3.* Universitas Sriwijaya, Palembang. 260–266.
 - [18] Aryani, Y. & Widiyani, T. 2004. **Toksisitas Akut Limbah Cair Pabrik Batik CV. Giyant Santoso Surakarta dan Efek Sub-lethalnya terhadap Struktur Mikroanatomi Branchia dan Hepar Ikan Nila (*Oreochromis niloticus* T.).** *BioSMART.* 6 (2). 147– 153.
 - [19] Falcaro, P., Yazdi, A., Imaz, I. et al. 2016. **Application of Metal and Metal Oxide Nanoparticles@MOFs.** *Coord. Chem. Rev.* 307. 237–254.
 - [20] Finizio, A., Azimonti, G. & Villa, S. 2011. **Occurrence of Pesticides in Surface Water Bodies: A Critical Analysis of The Italian National Pesticide Survey Programs.** *J. Environ. Monit.* 13 (1). 49–57.
 - [21] Gupta, V.K. & Suhas. 2009. **Application of Low-Cost Adsorbents for Dye Removal – A Review.** *J. Environ. Manage.* 90 (8). 2313–2342.
 - [22] Gong, Y., Zhao, X., Cai, Z. et al. 2014. **A Review of Oil, Dispersed Oil and Sediment Interactions in The Aquatic Environment: Influence on The Fate, Transport and Remediation of Oil Spills.** *Mar. Pollut. Bull.* 79 (1–2). 16–33.
 - [23] Kasiri, M.B., Modirshahla, N. & Mansouri, H. 2013. **Decolorization of Organic Dye Solution by Ozonation; Optimization with Response Surface Methodology.** *Int. J. Ind. Chem.* 4. ID. 3, 1 – 10.
 - [24] Sharma, S. & Bhattacharya, A. 2017. **Drinking Water Contamination and Treatment Techniques.** *Appl. Water Sci.* 7 (3). 1043–1067.
 - [25] Zhu, W. 2010. **Ozone-based Decolorization of Food Colorants: Characterization and Application to Fruit Leather Recycling.** *MSc Thesis.* Agricultural and Biosystems Engineering, Iowa State University, USA.
 - [26] Bolisetty, S., Peydayesh, M. & Mezzenga, R. 2019. **Sustainable Technologies for Water Purification from Heavy Metals: Review and Analysis.** *Chem. Soc. Rev.* 48 (2). 463–487.
 - [27] Kaur, H., Kumar, A., Koner, R.R. & Krishnan, V. 2020. **Chapter 6. Metal-Organic Frameworks for Photocatalytic Degradation of Pollutants,** dalam buku *Nano-Materials as Photocatalysts for Degradation of Environmental Pollutants, Challenges and Possibilities.* Editor: Singh, P. et al. 91–126.
 - [28] Zhang, X., Wang, J., Dong, X.-X. & Lv, Y.-K. 2020. **Functionalized Metal-Organic Frameworks for Photocatalytic Degradation of Organic Pollutants in Environment.** *Chemosphere.* 242. ID. 125144, 1–15.
 - [29] Du, J.-J., Yuan, Y.-P., Sun, J.-X. et al. 2011. **New Photocatalysts Based on MIL-53 Metal–Organic Frameworks for The Decolorization of Methylene Blue Dye.** *J. Hazard. Mater.* 190 (1–3). 945–951.
 - [30] Gascon, J., Hernández-Alonso, M.D. Almeida, A.R. et al. 2008. **Isorecticular MOFs as Efficient Photocatalysts with Tunable Band Gap: An Operando FTIR Study of the**

- Photoinduced Oxidation of Propylene.** *ChemSusChem*. 1 (12). 981–983.
- [31] Shi, L., Wang, T., Zhang, H. *et al.* 2015. **An Amine-Functionalized Iron(III) Metal–Organic Framework as Efficient Visible-Light Photocatalyst for Cr(VI) Reduction.** *Adv. Sci.* 2 (3). ID. 1500006, 1–8.
- [32] Yuan, B., Yin, X.-Q., Liu, X.-Q. *et al.* 2016. **Enhanced Hydrothermal Stability and Catalytic Performance of HKUST-1 by Incorporating Carboxyl-Functionalized Attapulgite.** *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 8 (25). 16457–16464.
- [33] Abd El Salam, H.M. & Zaki, T. 2018. **Removal of Hazardous Cationic Organic Dyes from Water Using Nickel-Based Metal-Organic Frameworks.** *Inorg. Chim. Acta*. 471. 203–210.
- [34] Herrera, L.Á.A., Reyes, P.K.C., Flores, A.M.H. *et al.* 2020. **BDC-Zn MOF Sensitization By MO/MB Adsorption for Photocatalytic Hydrogen Evolution Under Solar Light.** *Mater. Sci. Semicond. Process.* 109. ID. 104950, 1–9.
- [35] Chen, D.-M., Zheng, Y.-P., Shi, D.-Y. & Fang, S.-M. 2020. **An Acid-base Resistant Polyoxometalate-based Metal–organic Framework Constructed from $\{\text{Cu}_4\text{Cl}\}^{7+}$ and $\{\text{Cu}_2(\text{CO}_2)_4\}$ Clusters for Photocatalytic Degradation of Organic Dye.** *J. Solid State Chem.* 287. ID. 121384, 1–6.
- [36] Jing, H.-P., Wang, C.-C., Zhang, Y.-W. *et al.* 2014. **Photocatalytic Degradation of Methylene Blue in ZIF-8.** *RSC Adv.* 4 (97). 54454–54462.
- [37] Wang, C.-C., Zhang, Y.-Q., Zhu, T. *et al.* 2016. **Photocatalytic Degradation of Methylene Blue and Methyl Orange in a Zn(II)-based Metal–Organic Framework.** *Desalination Water Treat.*, 57 (38). 17844–17851.
- [38] Zhou, E.-H., Hu, W., Ding, Q. *et al.* 2020. **Photocatalytic Decontamination of Methyl Violet by a 3D Twofold Interpenetrating Metal–Organic Framework.** *Inorg. Chem. Commun.* 120. ID. 108155, 1–5.
- [39] Araya, T., Chen, C., Jia, M. *et al.* 2017. **Selective Degradation of Organic Dyes by A Resin Modified Fe-Based Metal–Organic Framework Under Visible Light Irradiation.** *Opt. Mater.* 64. 512–523.
- [40] Wen, T., Zhang, D.-X., Liu, J. *et al.* 2013. **A Multifunctional Helical Cu(I) Coordination Polymer with Mechanochromic, Sensing and Photocatalytic Properties.** *Chem. Commun.* 49 (50). 5660–5662.
- [41] Wen, T., Zhang, D.-X. & Zhang, J. 2013. **Two-Dimensional Copper(I) Coordination Polymer Materials as Photocatalysts for the Degradation of Organic Dyes.** *Inorg. Chem.* 52 (1). 12–14.
- [42] Chen, Y., Li, J., Zhai, B. & Liang, Y. 2019. **Enhanced Photocatalytic Degradation of RhB by Two-Dimensional Composite Photocatalyst.** *Colloids Surf., A Physicochem. Eng. Asp.* 568. 429–435.
- [43] Lajevardi, A., Yarak, M.T. Masjedi, A. *et al.* 2019. **Green Synthesis of MOF@Ag Nanocomposites for Catalytic Reduction of Methylene Blue.** *J. Mol. Liq.*, 276. 371–378.
- [44] Zebardast, M., Shojaei, A. F. & Tabatabaeian, K. 2018. **Enhanced Removal of Methylene Blue Dye by Bimetallic Nano-Sized MOF-5s.** *Iran. J. Catal.* 8 (4). 297–309.
- [45] Ahsan, M. A. Deemer, E. Fernandez-Delgado, O. *et al.* 2019. **Fe Nanoparticles Encapsulated In MOF-Derived Carbon for The Reduction of 4-Nitrophenol and Methyl Orange in Water.** *Catal. Commun.* 130. ID. 105753.1–6.
- [46] Buhori, A., Zulys, A. & J. Gunlazuardi. 2020. **Synthesis of Lanthanum Metal-Organic Frameworks (La-MOFs) as Degradation Photocatalyst of Rhodamine-B.** *AIP Conf. Proc.* 2242. ID. 040033, 1–8.
- [47] Doan, T.L.H., Nguyen, H.L., Pham, H.Q. *et al.* 2015. **Tailoring the Optical Absorption of Water-Stable Zr^{IV} - and Hf^{IV} -based Metal-Organic Framework Photocatalysts.** *Chem. Asian J.* 10 (12). 2660–2668.
- [48] Das, M.C., Xu, H., Wang, Z. *et al.* 2011. **A Zn_4O -Containing Doubly Interpenetrated Porous Metal–Organic Framework for Photocatalytic Decomposition of Methyl Orange.** *Chem. Commun.* 47 (42). 11715–11717.
- [49] Wen, L. Zhao, J., Lv, K. *et al.* 2012. **Visible-Light-Driven Photocatalysts of Metal–Organic Frameworks Derived from Multi-Carboxylic Acid and Imidazole-Based Spacer.** *Cryst. Growth Des.* 12 (3). 1603–1612.
- [50] Paul, A.K. Madras, G. & Natarajan, S. 2009. **Adsorption-desorption and Photocatalytic Properties of Inorganic-organic Hybrid Cadmium Thiosulfate Compounds.** *Phys. Chem. Chem. Phys.* 11 (47). 11285–11296.
- [51] Kaur, H., Venkateswarulu, M., Kumar, S. *et al.* 2018. **A Metal–Organic Framework**

- Based Multifunctional Catalytic Platform for Organic Transformation and Environmental Remediation.** *Dalton Trans.* 47 (5). 1488–1497.
- [52] Mahata, P., Madras, G. & Natarajan, S. **Novel Photocatalysts for the Decomposition of Organic Dyes Based on Metal–Organic Framework Compounds.** *J. Phys. Chem. B.* 110 (28). 13759–13768.
- [53] Xiao, G.-B., Yao, X.-Q., Xie, H. *et al.* **Dinuclear Cobalt-Based Pillar-Layered-Like MOF As an Electrode Material for Supercapacitor and Photocatalysis Activity.** *Polyhedron.* 162. 39–44.
- [54] Gao, J., Miao, J., Li, P.-Z. Teng, W.Y. *et al.* 2014. **A p-Type Ti(IV)-based Metal–organic Framework with Visible-light Photo-response.** *Chem Commun.* 50 (29). 3786–3788.
- [55] Wang, F., Li, F.-L., Xu, M.-M., Yu, H. *et al.* 2015. **Facile Synthesis of a Ag(I)-Doped Coordination Polymer with Enhanced Catalytic Performance in the Photodegradation of Azo Dyes in Water.** *J. Mater. Chem. A.* 3 (11). 5908–5916.
- [56] Sha, Z. & Wu, J. **Enhanced Visible-light Photocatalytic Performance of BiOBr/Uio-66(Zr) Composite for Dye Degradation with the Assistance of Uio-66.** *RSC Adv.* 5 (49). 39592–39600.
- [57] Wałęsa-Chorab, M., Patroniak, V., Kubicki, M., *et al.* 2012. **Synthesis, Structure, and Photocatalytic Properties of New Dinuclear Helical Complex of Silver(I) Ions.** *J. Catal.* 29. 1–8.
- [58] Wang, C., Jing, H. & Wang, P. 2014. **Three Silver-based Complexes Constructed from Organic Carboxylic Acid and 4,4'-Bipyridine-like Ligands: Syntheses, Structures and Photocatalytic Properties.** *J. Mol. Struct.* 1074. 92–99.
- [59] Yu, Z.-T., Liao, Z.-L., Jiang, Y.-S. *et al.* 2005. **Water-Insoluble Ag-U-Organic Assemblies with Photocatalytic Activity.** *Chem. Eur. J.* 11 (9). 2642–2650.
- [60] Hou, Y.-N., Xing, Y.-H., Bai, F.-Y. *et al.* 2014. **Synthesis, Crystal Structure, Photoluminescence Property and Photoelectronic Behavior of Two Uranyl-Organic Frameworks Constructed from 1, 2, 4, 5-Benzenetetracarboxylic Acid as Ligand.** *Spectrochim. Acta. A. Mol. Biomol. Spectrosc.* 123. 267–272.
- [61] Xia, Y., Wang, K.-X. & Chen, J.-S. 2010. **Synthesis, Structure Characterization and Photocatalytic Properties of Two New Uranyl Naphthalene-Dicarboxylate Coordination Polymer Compounds.** *Inorg. Chem. Commun.* 13 (12). 1542–1547.
- [62] Mahata, P., Sankar, G., Madras, G. *et al.* 2005. **A Novel Sheet 4f–3d Mixed-metal Pyridine Dicarboxylate: Synthesis, Structure, Photophysical Properties and Its Transformation to A Perovskite Oxide.** *Chem. Commun.* 46. 5787–5789.
- [63] Chen, X., Chen, Y., Xia, Z. *et al.* 2012. **Synthesis, Crystal Structure of A-Keggin Heteropolymolybdates with Pyridine-2,6-dicarboxylate Based Frameworks, and Associated RhB Photocatalytic Degradation and 2D-IR COS Tests.** *Dalton Trans.* 41 (33). 10035–10042.
- [64] Khunur, M. M. & Prananto, Y. P. 2019. **Coordination Polymers of M(II) Tartrate Hydrate (M = Cu, Mn, Cd) Crystallised from Aqueous Solution.** *Proceeding of the 8th Annual Basic Science International Conference*, Brawijaya University, Indonesia. 8. 267–271.
- [65] Lu, J., Liu, H.-T., Wang, D.-Q. *et al.* 2011. **Two Novel Three-dimensional Networks Constructed by Mn or Cd Ion and Tartrate: Syntheses, Structures, and Properties.** *J. Chem. Crystallogr.* 41. 641–648.
- [66] Hamdouni, M., Walha, S., Kabadou, A. *et al.* 2013. **Synthesis and Crystal Structure of Various Phases of the Microporous Three-Dimensional Coordination Polymer [Zr(OH)₂(C₂O₄)_n].** *Cryst. Growth Des.* 13 (11). 5100–5106.
- [67] Mahalakshmi, V., Lincy, A., Thomas, J. *et al.* 2012. **Crystal Growth and Characterization of a New Coordination Complex — Barium Tetrakis(maleate) Dihydrate.** *J. Phys. Chem. Solids.* 73 (4). 584–588.
- [68] Umah, A. 2020. **Ekspor Nikel RI Naik 50% di 2019, Jadi 30 Juta Ton!** <https://www.cnbcindonesia.com/market/20200123113541-17-132130/ekspor-nikel-ri-naik-50-di-2019-jadi-30-juta-ton>. Diakses 1 Oktober 2020.