

## Pengaruh Dopan Zink Oksida pada $\text{TiO}_2$ terhadap Penurunan Kadar Limbah Fenol dan $\text{Cr(VI)}$ secara Simultan dengan Metode Fotokatalisis

Siti Fatimah<sup>a</sup>, Abdul Haris<sup>a\*</sup>

<sup>a</sup> Analytical Chemistry Laboratory, Chemistry Department, Faculty of Sciences and Mathematics, Diponegoro University, Jalan Prof. Soedarto, Tembalang, Semarang

\* Corresponding author: [a.haris@live.undip.ac.id](mailto:a.haris@live.undip.ac.id)

Article Info	Abstract
<p><b>Keywords:</b> photocatalytic, dopant, <math>\text{TiO}_2/\text{ZnO}</math></p>	<p>Research on the effect of ZnO dopant on <math>\text{TiO}_2</math> on the decrease of phenol and Cr (VI) waste content simultaneously has been done. This study aims were to obtain <math>\text{TiO}_2</math> and <math>\text{TiO}_2/\text{ZnO}</math> composites, and to know the activity of <math>\text{TiO}_2/\text{ZnO}</math> photocatalysts against phenol degradation and decrease of Cr(VI) metal ion concentration. Characterization of <math>\text{TiO}_2/\text{ZnO}</math> was used using SEM-EDS. Then photocatalyst <math>\text{TiO}_2/\text{ZnO}</math> was used for photocatalytic degradation process of phenol and Cr(VI) mixed solution with UV light for 240 min and then analyzed filtrate using UV-Vis spectrophotometer. The best photocatalysts obtained were those using <math>\text{TiO}_2/\text{ZnO}</math> composites rather than using <math>\text{TiO}_2</math>. Photocatalysts successfully degraded phenol waste and simultaneously decreased the concentration of Cr(VI) metal ions.</p>
<p><b>Kata Kunci:</b> fotokatalisis, doping, <math>\text{TiO}_2/\text{ZnO}</math></p>	<p><b>Abstrak</b></p> <p>Penelitian tentang pengaruh dopan ZnO pada <math>\text{TiO}_2</math> terhadap penurunan kadar limbah fenol dan <math>\text{Cr(VI)}</math> secara simultan telah dilakukan. Penelitian ini bertujuan untuk memperoleh <math>\text{TiO}_2</math> dan komposit <math>\text{TiO}_2/\text{ZnO}</math>, serta mengetahui aktivitas fotokatalis <math>\text{TiO}_2/\text{ZnO}</math> terhadap degradasi fenol dan penurunan konsentrasi ion logam <math>\text{Cr(VI)}</math>. Karakterisasi <math>\text{TiO}_2/\text{ZnO}</math> menggunakan SEM-EDS. Kemudian fotokatalis <math>\text{TiO}_2/\text{ZnO}</math> digunakan untuk proses degradasi fotokatalitik larutan campuran fenol dan <math>\text{Cr(VI)}</math> dengan sinar UV selama 240 menit dan kemudian dianalisis filtratnya menggunakan spektrofotometer UV-Vis. Fotokatalis paling baik diperoleh adalah yang menggunakan komposit <math>\text{TiO}_2/\text{ZnO}</math> dibandingkan menggunakan <math>\text{TiO}_2</math>. Fotokatalis berhasil mendegradasi limbah fenol sekaligus menurunkan konsentrasi ion logam <math>\text{Cr(VI)}</math> secara simultan.</p>

### 1. Pendahuluan

Perkembangan aktivitas perindustrian yang pesat akhir-akhir ini telah menyebabkan permasalahan lingkungan, akibat bertambahnya limbah berbahaya yang dihasilkan industri tersebut. Beberapa limbah berbahaya yang menjadi perhatian masyarakat sekarang ini adalah limbah fenol dan  $\text{Cr(VI)}$ . Mengingat bahaya yang timbul, maka perlu dilakukan penanganan khusus terhadap limbah fenol dan  $\text{Cr(VI)}$  [1]. Teknologi fotokatalisis yang sekarang banyak dikembangkan

ternyata juga baik untuk mendegradasi fenol dan mereduksi  $\text{Cr(VI)}$  [2]. Bahkan, dinilai lebih ekonomis dalam pemakaian energi. Begitu banyak cara telah dilakukan untuk meningkatkan aktivitas katalis  $\text{TiO}_2$ , salah satunya dengan penambahan dopan logam, seperti logam Zn dalam bentuk oksidanya, yaitu ZnO. Dengan penggabungan semikonduktor  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$  diharapkan dapat meningkatkan aktivitas katalis. Pada penelitian ini akan dijelaskan mengenai pengolahan limbah fenol dan  $\text{Cr(VI)}$  pada sistem simultan secara fotokatalisis dengan katalis  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$  yang dibagi dalam

tiga tahap, yaitu preparasi, karakterisasi menggunakan SEM-EDS dan uji aktivitas dari fotokatalis  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$  [3, 4].

## 2. Metode Penelitian

### Alat dan Bahan

Gelas beker, timbangan listrik, pH meter Scotch, reaktor fotokatalisis, *furnace*, Spektrofotometer *UV-Vis*, dan Instrumen *Scanning Electron Microscopy-Electron Dispersive Spectroscopy* (SEM-EDS). Akuades,  $\text{TiCl}_4$  p.a.,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , ZnO teknis,  $\text{NH}_4\text{OH}$ ,  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ,  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$  p.a., 4-AAP (4-aminoantipirin),  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  p.a.,  $\text{K}_2\text{HPO}_4$  p.a., fenol,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , salisil aldehida, KOH, glisin, 2-Hidroksibenzaldiminoglisin (HBIG), aseton, etanol dan polivinil alkohol (PVA) p.a.

### Pembuatan $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$

Tahap pertama sintesis  $\text{TiO}_2$  yaitu dipipet sebanyak 20 mL  $\text{TiCl}_4$  dan ditambahkan etanol tetes demi tetes, lalu diaduk selama 30 menit. Kemudian, dilakukan pemanasan pada temperatur  $60^\circ\text{C}$  selama 15 menit. Selanjutnya dilakukan pendinginan sampai terbentuk gel dan pemisahannya dengan cara dekantasi. Setelah itu dilakukan pencucian dengan akuades, sehingga akan terbentuk gel  $\text{TiO}_2$ . Hasil penyaringan gel  $\text{TiO}_2$ , dioven  $150^\circ\text{C}$  selama 4 jam dan kalsinasi  $500^\circ\text{C}$  selama 3 jam sehingga dihasilkan padatan  $\text{TiO}_2$  yang berwarna putih. Padatan  $\text{TiO}_2$  yang telah disintesis ditambahkan dengan ZnO teknis sebagai dopan dan dilarutkan ke dalam air sehingga terbentuk suspensi kemudian dilakukan pengadukan selama satu jam, setelah itu dilakukan pemanasan pada suhu  $90^\circ\text{C}$  yang disertai dengan pengadukan selama 3 jam. Pada tahap akhir yaitu tahap pengeringan pada suhu  $150^\circ\text{C}$  selama 2 jam dan dikalsinasi pada suhu  $500^\circ\text{C}$  selama 1 jam dan akan terbentuk padatan  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$  yang berwarna putih yang kemudian dikarakterisasi menggunakan SEM-EDS.

### Pelekatan Pada Kaca TCO

Pencampuran  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$  dan PVA (*polyvinyl alcohol*) dengan perbandingan massa 1:4. Pasta  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$  tersebut dideposisikan di atas permukaan kaca TCO dengan menggunakan batang pengaduk. Kemudian, dikeringkan dan dimasukkan ke dalam *furnace* pada suhu  $500^\circ\text{C}$  selama 2 jam (pemanasan dilakukan dengan kenaikan suhu secara bertahap).

### Preparasi Larutan Kerja

Larutan fenol 1000 ppm didapatkan dengan cara dipipet sebanyak 0,96 mL fenol kedalam labu takar 100 mL dan ditepatkan hingga tanda tera dengan akuades. Larutan Cr(VI) 100 ppm dibuat dengan melarutkan 282,5 mg padatan  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  dalam akuades hingga volumenya 1000 mL. Larutan sampel yang digunakan untuk fotokatalisis sebanyak 200 mL, merupakan campuran larutan fenol dan Cr(VI) dengan perbandingan volume 1:1.

### Penentuan Panjang Gelombang Maksimum

Panjang gelombang maksimum larutan fenol ditentukan dengan mengukur besar absorbansi pada

berbagai panjang gelombang dari 400 nm sampai 700 nm. Larutan fenol ditambahkan beberapa reagen tertentu sehingga membentuk kompleks yang dapat dianalisis pada 450-700 nm. Reagen tambahannya yaitu: Amonium Hidroksida ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ), *buffer* Posfat ( $\text{KH}_2\text{PO}_4$  dan  $\text{K}_2\text{HPO}_4$ ), Kalium Ferisianida ( $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ ) serta 4-aminoantipirin (4-AAP).

### Pembuatan Kurva Kalibrasi Larutan Fenol

Pembuatan larutan standar fenol dengan variasi konsentrasi 5-25 ppm untuk membentuk kurva kalibrasi standar yang akan digunakan sebagai analisis kadar awal dan akhir fenol selama fotokatalisis.

### Analisis Menggunakan SEM-EDS

Sintesis  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$  yang terbentuk dianalisis menggunakan SEM-EDS untuk mengetahui morfologi permukaan dan banyaknya ZnO yang terdopankan pada  $\text{TiO}_2$ .

### Fotokatalisis Larutan Sampel

Penyiapan larutan sampel sebanyak 200 mL yang terdiri dari campuran larutan fenol dan larutan Cr(VI) (1:1). Prosedur fotokatalisis dilakukan di dalam reaktor fotokatalis dan dilakukan penyinaran dengan sinar UV selama 240 menit.

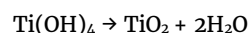
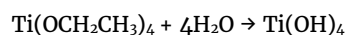
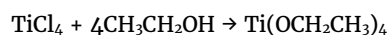
### Metode Analisis

Larutan fenol baik sebelum dan setelah fotokatalisis, dilakukan analisis secara kuantitatif meliputi penentuan nilai absorbansi pada pembentukan kompleks fenol dan 4-AAP dan ion logam Cr(VI) dengan pengompleks 1,5-DPC. Baik fenol maupun Cr(VI), keduanya dianalisis menggunakan spektrofotometer *UV-Vis* pada lamda tertentu. Kemudian kedua larutan tersebut ditentukan persentase penurunan kadar fenol dan Cd(II) serta efisiensi fotokatalisisnya.

## 3. Hasil dan Pembahasan

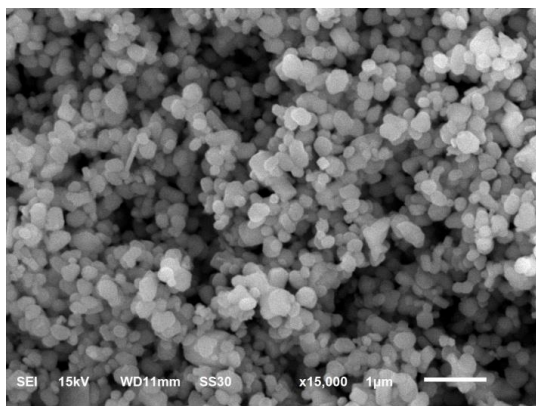
### Sintesis Fotokatalis $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$

Sintesis  $\text{TiO}_2$  dibuat dengan cara mencampurkan  $\text{TiCl}_4$  dengan etanol. Pencampuran antara  $\text{TiCl}_4$  dengan etanol ini akan menghasilkan suatu Ti-polihidroksi atau Ti-alkoksida yaitu  $\text{Ti}(\text{OEt})_4$ . Kemudian  $\text{Ti}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_4$  yang terbentuk ditambah dengan air bebas ion agar terjadi hidrolisis dan terbentuk  $\text{Ti}(\text{OH})_4$  yang dengan proses kalsinasi akan terbentuk  $\text{TiO}_2$ . Proses kalsinasi berfungsi untuk mengubah senyawa kompleks  $\text{Ti}(\text{OH})_4$  menjadi  $\text{TiO}_2$ . Reaksi yang terjadi yaitu sebagai berikut :



### Karakterisasi Fotokatalis $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$ Menggunakan SEM

Karakterisasi menggunakan SEM untuk mempelajari bentuk permukaan dari fotokatalis  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$  yang terbentuk. Hasil karakterisasi menggunakan SEM menunjukkan pencitraan sebagai berikut:



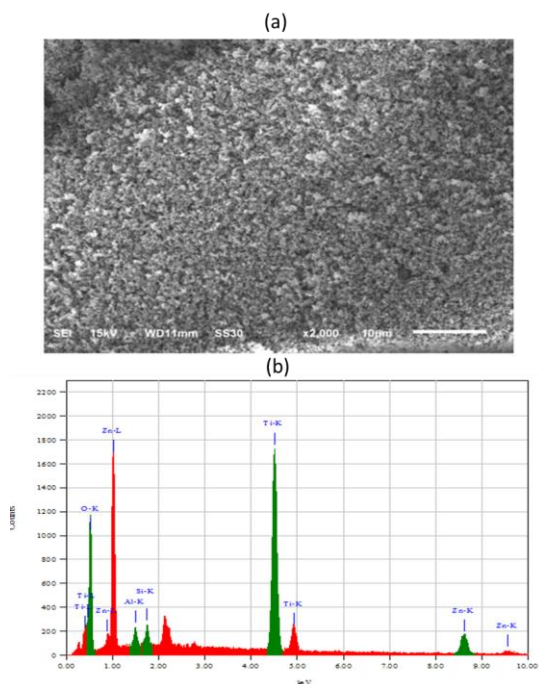
Gambar 1. Morfologi TiO<sub>2</sub>/ZnO

Dari hasil analisis SEM TiO<sub>2</sub>/ZnO memperlihatkan bentuk kristal yang tidak homogen dan teramati dengan bentuk membulat. Ketidak homogenan ini akibat adanya sintering, yaitu penggerombolan kristal karena adanya pemanasan yang tinggi.

**Karakterisasi Fotokatalis TiO<sub>2</sub>/ZnO Menggunakan EDS**

Berdasarkan hasil analisis SEM-EDS didapatkan komposisi senyawa pada hasil spektrum tersebut. Spektrum EDS TiO<sub>2</sub>/ZnO memperlihatkan munculnya puncak Ti dan Zn. Puncak Ti ditunjukkan dengan warna hijau, sedangkan puncak Zn ditunjukkan dengan warna merah.

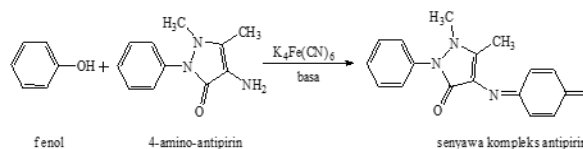
Dalam spektrum, terlihat bahwa ZnO telah mampu terdopankan pada TiO<sub>2</sub>. Adanya unsur baru yang timbul pada hasil SEM-EDS seperti adanya unsur Al dan Si diduga merupakan pengotor yang muncul ketika proses sintesis yang berasal dari penggunaan serbuk ZnO teknis.



Gambar 2. (a) Hasil gambar SEM dan (b) Spektrum EDS

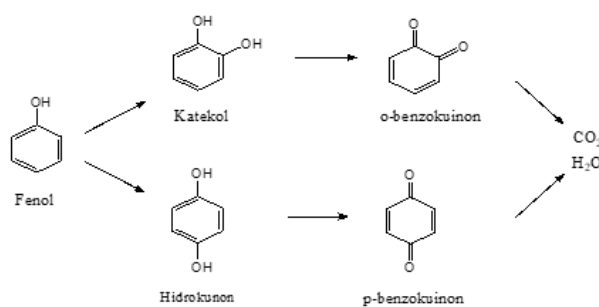
**Fotokatalisis Degradasi Fenol**

Senyawa fenol dapat mengalami oksidasi sehingga dapat berperan sebagai reduktor. Senyawa fenol ini dapat mengalami fotooksidasi menjadi hidrokuinon, benzokuinon, katekol dan asam karboksilat dan jika fotodegradasi berlangsung secara sempurna maka akan menghasilkan CO<sub>2</sub> dan H<sub>2</sub>O. Dalam hal ini hasil akhir dari tahapan fotokatalisis yaitu senyawa fenol akan di komplekskan dengan 4-aminoantipirin yang akan menghasilkan warna merah. Reaksi yang terjadi antara fenol dengan aminoantipirin yaitu ditampilkan pada gambar 3, dimana pada akhir reaksi terlihat bahwa senyawa pengompleks 4-aminoantipirin akan terikat dengan fenol. Warna kemerahan akan terjadi ketika fenol dengan aminoantipirin setelah dicampurkan kemudian ditambahkan dengan K<sub>4</sub>Fe(CN)<sub>6</sub>. Pada gambar terlihat bahwa struktur [AMPH]- (Amino antipirin phenol) yang terbentuk terstabilkan oleh adanya perpanjangan ikatan rangkap konjugasi



Gambar 3. Reaksi Fenol dengan 4-AAP Sampel fenol didegradasi menggunakan waktu penyinaran selama 240 menit dengan fotokatalis dan tanpa menggunakan fotokatalis.

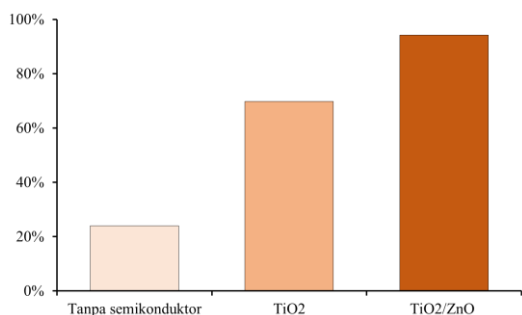
Fotodegradasi fenol dilakukan dengan bantuan sinar UV, Pengadukan dilakukan supaya sinar UV dapat mengenai semua bagian fotokatalis secara merata. Material semikonduktor TiO<sub>2</sub>/ZnO ini merupakan fotokatalis yang mampu mendegradasi senyawa organik berbahaya bagi lingkungan, seperti fenol, menjadi senyawa yang relatif lebih sederhana dan lebih aman. Degradasi fotokatalisis fenol mengikuti mekanisme berikut



Gambar 4. Sistem Degradasi Fenol

Reaksi fotodegradasi dalam ruang tertutup memerlukan tiga komponen utama yang penting yaitu sumber cahaya, senyawa target, dan fotokatalis. Pada penelitian ini, sumber cahaya yang digunakan berupa lampu UV, senyawa target adalah fenol dan kromium dalam larutan berair, dan fotokatalis berupa TiO<sub>2</sub>/ZnO. Sampel fenol didegradasi menggunakan waktu penyinaran 240 menit. Degradasi fotokatalitik dengan menggunakan komposit TiO<sub>2</sub>/ZnO menunjukkan penurunan absorbansi fenol sebesar 94.27% dan dapat

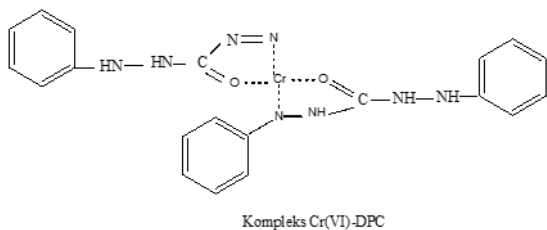
dikatakan paling baik dalam mendegradasi limbah cair fenol.



Gambar 5. Presentase Degradasi Fenol

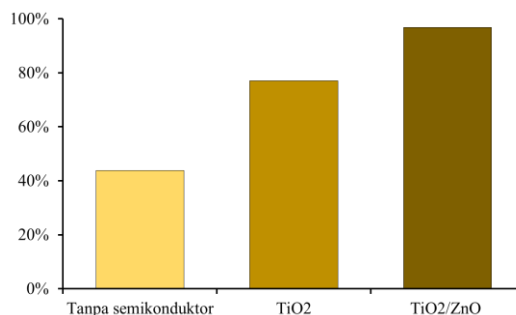
#### Fotokatalisis Reduksi Kromium

Analisis kuantitatif Cr(VI) dilakukan dengan cara spektrofotometer UV-Vis menggunakan pereaksi 1,5-difenilkarbazida sebagai reagen pengompleks yang spesifik hanya untuk ion logam Cr(VI) dan 2-hidroksibenzaldiminoglisin sebagai reagen pengompleks yang spesifik untuk ion logam Cr(III). Warna dari suatu kompleks timbul akibat adanya transisi elektron, yaitu transisi elektron dari tingkat energi terendah (keadaan dasar) ke tingkat energi yang lebih tinggi. Kompleks akan berwarna apabila transisi elektron tersebut memerlukan radiasi yang termasuk dalam spektrum sinar tampak. Transisi yang terjadi pada kompleks Cr-Difenilkarbazida adalah transfer muatan logam ke ligan dan transfer muatan ligan ke logam. Warna yang tampak pada kompleks Cr-difenilkarbazida yaitu warna ungu yang merupakan warna komplementer dari warna yang diserap oleh kompleks Cr-Difenilkarbazida. Dari hasil persentase yang diketahui dapat dikatakan bahwa penambahan dopan ZnO pada TiO<sub>2</sub> hasil sintesis, mempunyai efek yang positif pada aktivitas katalis dalam mereduksi Cr(VI).



Gambar 6. Senyawa Kompleks Cr(VI)-DPC

Uji aktivitas reduksi Cr(VI) dilakukan dengan menggunakan dua jenis fotokatalis dari hasil sintesis dan tanpa menggunakan fotokatalis sebagai pembanding. Hasil uji variasi fotokatalis dapat dilihat pada gambar 7. Pada gambar tersebut terlihat bahwa dengan adanya penambahan dopan ZnO pada TiO<sub>2</sub> dapat menurunkan nilai konsentrasi dan merupakan fotokatalis teraktif dibandingkan dengan TiO<sub>2</sub>.



Gambar 7. Persentase Reduksi Kromium

#### 4. Kesimpulan

Penelitian ini telah berhasil mensintesis TiO<sub>2</sub> serta membuat komposit TiO<sub>2</sub>/ZnO yang digunakan sebagai fotokatalis untuk mendegradasi fenol dan menurunkan konsentrasi ion logam Cr(VI) secara simultan. Berdasarkan karakterisasi dengan SEM-EDS, terbukti bahwa ZnO telah mampu terdopankan pada TiO<sub>2</sub> dengan morfologi permukaan TiO<sub>2</sub>/ZnO yang dihasilkan sebesar 0,4 μm. Berdasarkan hasil fotokatalisis, persentase degradasi fenol dan penurunan konsentrasi ion logam Cr(VI) dengan menggunakan komposit TiO<sub>2</sub>/ZnO secara berturut-turut sebesar 94,27% dan 96,77%, sedangkan persentase degradasi fenol dan penurunan konsentrasi ion logam Cr(VI) menggunakan fotokatalis TiO<sub>2</sub> berturut-turut sebesar 69,84% dan 77,05%. Hasil ini menunjukkan bahwa metode fotokatalisis dengan menggunakan komposit TiO<sub>2</sub>/ZnO lebih efektif dibandingkan menggunakan TiO<sub>2</sub>.

#### 5. Daftar Pustaka

- [1] Riyadi Syakur, Wahyu Danumulyo, Pengolahan Limbah Logam Berat Chromium (VI) dengan Fotokatalis TiO<sub>2</sub>, *Makara Journal of Technology*, 7, 1, (2003)
- [2] Roland Benedix, Frank Dehn, Jana Quaas, Marko Orgass, Application of titanium dioxide photocatalysis to create self-cleaning building materials, *Lacer*, 5, (2000) 157-168
- [3] Vinay V. Narayan, Mohamed A. Hatha, Hugh W. Morgan, Dhana Rao, Isolation and Characterization of Aerobic Thermophilic Bacteria from the Savusavu Hot Springs in Fiji, *Microbes and Environments*, 23, 4, (2008) 350-352 <http://dx.doi.org/10.1264/j sme2.ME08105>
- [4] Ruilai Liu, Huiyan Ye, Xiaopeng Xiong, Haiqing Liu, Fabrication of TiO<sub>2</sub>/ZnO composite nanofibers by electrospinning and their photocatalytic property, *Materials Chemistry and Physics*, 121, 3, (2010) 432-439 <http://dx.doi.org/10.1016/j.matchemphys.2010.02.002>