



Sintesis ZnO-SiO₂ serta Aplikasinya pada Degradasi Limbah Organik Fenol dan Fotoreduksi Pb(II) secara Simultan

Dessy Ayu Setyawati^a, Abdul Haris^{a*}

^a 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

Article Info

Keywords:
Photocatalyst, ZnO-SiO₂, Phenol, Pb(II)

Kata Kunci:
Fotokatalis, ZnO-SiO₂, Fenol, Pb(II)

Abstract

Synthesis of ZnO-SiO₂ has been successfully synthesized by the sol-gel method as photocatalysts on degradation of organic waste and photo reduced of Pb(II) simultaneously. The purpose of this research were to synthesize, characterize of the ZnO-SiO₂ photocatalyst and determine its activity in the degradation process of the mixed solution of phenol and reduction of Pb(II). Step of research included, synthesizing, characterization of ZnO-SiO₂ and test activities. The results of synthesis ZnO-SiO₂ characterization with XRD indicated that the product formed was ZnO wurzite crystal with size of 25.99 nm. DR UV-Vis analysis indicated that doped SiO₂ had been reduced band gap of photocatalyst as much as 2.69 eV that it could be applied in visible range. Semiconductor ZnO-SiO₂ had the best activity using tungsten light during 9 hours on the degradation of phenol by 83.92% and the reduction of Pb(II) in the UV-C during 9 hours at 93.24%.

Abstrak

Telah berhasil disintesis ZnO-SiO₂ dengan metode *sol-gel* sebagai fotokatalis pada degradasi limbah organik fenol dan fotoreduksi kadar Pb(II) secara simultan. Tujuan penelitian ini adalah untuk mensintesis dan mengkarakterisasi fotokatalis ZnO-SiO₂ serta uji aktivitasnya dalam proses degradasi larutan campuran fenol dan reduksi Pb(II). Tahapan penelitian meliputi sintesis ZnO-SiO₂, karakterisasi ZnO-SiO₂ dan uji aktivitas. Hasil karakterisasi ZnO-SiO₂ dengan XRD menunjukkan bahwa ZnO yang digunakan memiliki struktur kristal *wurtzite* dengan ukuran kristal 25,99 nm sedangkan untuk hasil karakterisasi menggunakan DR UV-Vis menunjukkan bahwa dengan adanya *doping* SiO₂ telah terjadi penurunan bandgap pada fotokatalis yaitu 2,96 eV sehingga mampu diaplikasikan pada daerah sinar tampak. Semikonduktor ZnO-SiO₂ mempunyai aktivitas yang paling baik dengan menggunakan sinar *tungsten* selama 9 jam pada degradasi fenol sebesar 83,92 % dan reduksi Pb(II) pada sinar UV-C selama 9 jam sebesar 93,24 %.

1. Pendahuluan

Semakin meningkatnya kegiatan industri, transportasi, dan penggunaan berbagai produk dioksida dalam kehidupan sehari-hari selain memberikan banyak keuntungan namun juga memberikan permasalahan serius berkaitan dengan hasil samping atau limbah yang berbahaya bagi lingkungan dan makhluk hidup disekitarnya [1, 2].

Salah satu limbah organik yang dihasilkan dari proses industri dan rumah tangga adalah fenol. Fenol merupakan salah satu komponen buangan yang dapat berasal dari industri batu bara, fiber glass, penyulingan minyak bumi, cat tekstil, keramik, plastik, formaldehida, industri minyak tanah atau industri rumah tangga yang berasal dari proses yang menggunakan fenol sebagai bahan dasar [3].

Senyawa fenol merupakan senyawa yang dapat menimbulkan bau tidak sedap, bersifat racun dan korosif terhadap kulit (iritasi), menyebabkan gangguan kesehatan manusia dan kematian pada organisme yang terdapat pada air dengan nilai konsentrasi tertentu.

Sedangkan Pb(II) merupakan salah satu ion logam berat yang dapat mempengaruhi lingkungan. Tingginya kadar Pb(II) berbahaya apabila terhirup atau tertelan, dan dapat menyebabkan risiko kesehatan jangka panjang bagi manusia dan ekosistem [4].

Metode alternatif yang dapat digunakan untuk mengolah limbah logam berat dan senyawa organik secara simultan adalah dengan proses fotokatalisis. Pada penelitian ini digunakan ZnO, ZnO merupakan senyawa yang memiliki lebar celah pita energi sebesar 3.3 eV, energi ikat eksitasi (60 MeV) dan memiliki sifat listrik dan optik sehingga banyak digunakan sebagai fotokondutor dan sensor terintegrasi [5]. Kelebihan lain yang dimiliki ZnO adalah memiliki tinggi fotosensitivitas, karakteristik mekanik sangat baik dan aman bagi lingkungan [6]. Silikat dioksida (SiO₂) digabungkan dengan fotokatalis semikonduktor untuk meningkatkan proses fotokatalitik. SiO₂ memiliki stabilitas termal yang tinggi, kekuatan mekanik yang baik, dan membantu menciptakan katalitik baru situs aktif karena interaksi antara semikonduktor fotokatalis dan SiO₂. Selain itu, SiO₂ membantu untuk mendapatkan area permukaan besar serta struktur berpori yang cocok [7].

Pada penelitian ini semikonduktor ZnO-SiO₂ dibuat dengan menggunakan metode *sol-gel* untuk fotooksidasi limbah organik fenol dan fotoreduksi Pb(II) secara simultan. Hasil sintesis ZnO-SiO₂ dikarakterisasi dengan menggunakan XRD dan DR UV-Vis, sedangkan limbah yang sudah diberi perlakuan fotokatalisis dapat dianalisis menggunakan spektrofotometer UV-Vis dan AAS.

2. Metode Penelitian

Alat dan Bahan

Alat-alat yang digunakan dalam penelitian ini adalah Gelas beker, Pipet tetes, Pipet ukur, Timbangan elektrik, *Magnetic stirrer*, *Furnace*, Reaktor fotokatalis, Lampu UV-C, Lampu *tungsteen* visibel, Spektrofotometer UV-Vis, AAS, XRD dan DR UV-Vis. Bahan-bahan yang digunakan adalah (Zn(CH₃COO)₂) *p.a.*, Tetra Etil Orto Silika (TEOS) *p.a.*, Asam Nitrat (HNO₃), (Pb(CH₃COO)₂·3H₂O) *p.a.*, Fenol, Etanol, (C₆H₅OH) *p.a.*, akuades.

Sintesis Material ZnO-SiO₂

Sintesis ZnO-SiO₂ dengan metode *sol-gel*. Bahan dasar yang digunakan adalah Seng asetat (Zn(CH₃COO)₂) sebagai sumber Zn dan Tetra Etil Orto Silika (TEOS) sebagai sumber *dopant* SiO₂. Etanol digunakan sebagai pelarut dan penstabil. Seng asetat dan Tetra Etil Orto Silika dicampur didalam pelarut Etanol dan akuades dengan perbandingan mol 30 %: 70 % untuk ZnO-SiO₂. Kemudian diaduk dengan menggunakan *magnetic stirrer*

selama 30 menit menghasilkan larutan berwarna putih keruh.

Karakterisasi ZnO-SiO₂

Karakterisasi semikonduktor ZnO-SiO₂ menggunakan XRD, dan DR UV-Vis. Difraksi sinar-Xray (XRD) untuk mengetahui ukuran dan fasa kristalnya serta menggunakan Spektrofotometer Difus Reflektansi UV-Vis (DR-UV Vis) untuk mengetahui *Energy Gap* (Eg).

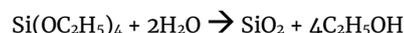
Reaksi Fotokatalisis Senyawa Fenol dan Pb(II) Terhadap Serbuk Semikonduktor ZnO-SiO₂

Larutan campuran fenol 40 ppm dan Pb(II) 40 ppm dengan total volume campuran 50 mL, diletakkan dalam reaktor fotokatalis dan dilakukan penyinaran dengan lampu visibel (*tungsteen*) dan lampu UV-C sambil dilakukan pengadukan dengan *magnetik stirrer*. Selanjutnya dilakukan analisis sampel secara kuantitatif meliputi penentuan nilai absorbansi menggunakan spektrofotometer UV-Vis untuk limbah organik fenol. Sedangkan analisis kandungan ion logam Pb(II) menggunakan *Atomic Absorption Spectrophotometry* (AAS).

3. Hasil dan Pembahasan

Sintesis Fotokatalis ZnO-SiO₂

Sintesis fotokatalis ZnO-SiO₂ melalui proses *sol-gel*. Proses ini menggunakan *precursor* Seng Asetat (Zn(CH₃COO)₂) dan Tetra Etil Orto Silika (TEOS) yang akan terbentuk Silika ter-*doping* pada ZnO. Tahap awal pengadukan Tetraetilortosilikat (TEOS) selama 1 jam pada suhu kamar dengan kecepatan yang konstan menghasilkan larutan jernih. Reaksi yang terjadi:



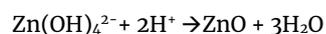
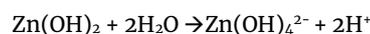
Sintesis untuk menghasilkan seng oksida, berasal dari Zn(CH₃COO)₂ yang ditambahkan pada larutan yang mengandung SiO₂. Pembentukan ZnO melibatkan beberapa tahap yaitu seng asetat dipisahkan sebagai berikut :



Salah satu faktor yang berpengaruh dalam proses pengendapan ZnO adalah keasaman medium elektrolit. Kemudian dilakukan penambahan asam nitrat untuk pengaturan pH larutan elektrolit agar dicapai pH asam.

Pencampuran dari kedua bahan diatas terbentuk endapan Zn(OH)₂, kemudian Zn(OH)₂ bereaksi dengan molekul air untuk membentuk pertumbuhan unit Zn(OH)₄²⁻ dan ion hidrogen (2H⁺).

Tahapan pembuatan ZnO sebagai berikut :

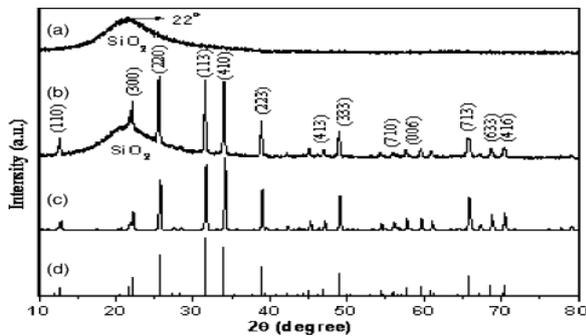


Setelah ZnO dan SiO₂ berbentuk *sol-gel* kemudian dioven dengan suhu 80°C selama 24 jam untuk menghilangkan kadar air yang terkandung dan kemudian dikalsinasi pada suhu 550°C selama 3 jam untuk

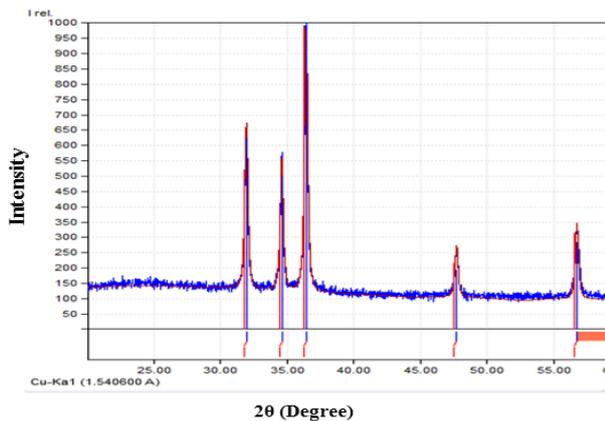
penghilangan pengotor yang bersifat senyawa organik atau anorganik.

Karakterisasi Fotokatalis ZnO-SiO₂ Menggunakan XRD

Karakterisasi menggunakan XRD untuk mempelajari struktur kristal dari fotokatalis ZnO-SiO₂ yang terbentuk kemudian dibandingkan dengan ZnO pada literatur. Berikut ini adalah perbandingan hasil karakterisasi ZnO dari literatur dan ZnO-SiO₂ hasil sintesis menggunakan XRD:



Gambar 1. Difraktogram ZnO pada literatur [8]



Gambar 2. Difraktogram ZnO-SiO₂ pada sintesis

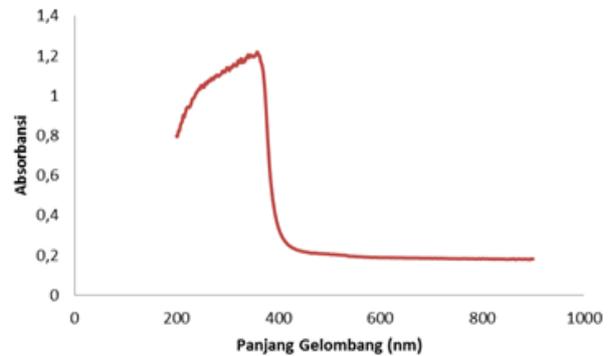
Berdasarkan difraktogram diatas dapat dibandingkan bahwa puncak pada ZnO pada ZnO-SiO₂ sintesis berada pada sumbu x (2theta) 31,94°, 34,60°; 36,42°; 47,71° dan 56,75° (pdf number 36-1451) dan untuk peak SiO₂ muncul pada (2theta) sekitar 21° dan 22° berbentuk amorf. Struktur kristal ZnO yang terbentuk dari ZnO-SiO₂ sintesis adalah wurtzite, sesuai dengan difraktogram standar yang disediakan oleh software Match! (entry match 96-900-4181). Akibat dopant SiO₂ pada ZnO menghasilkan ukuran kristal yang lebih rendah yaitu 25,99 nm dibandingkan dengan ZnO murni yaitu 29,55 nm. Dengan menggunakan persamaan Scherrer, dapat diketahui ukuran kristal ZnO pada ZnO-SiO₂:

$$L = \frac{57.3 \times k \times \lambda}{\beta \cos \theta}$$

dengan, L Ukuran kristal (nm), k Konstanta untuk semua bahan oksida (0.94), λ panjang gelombang tabung Cu (0,154 nm), β FWHM (full width at half maximum), θ Sudut difraksi kristal, 57.3 Faktor konversi dari derajat ke radian.

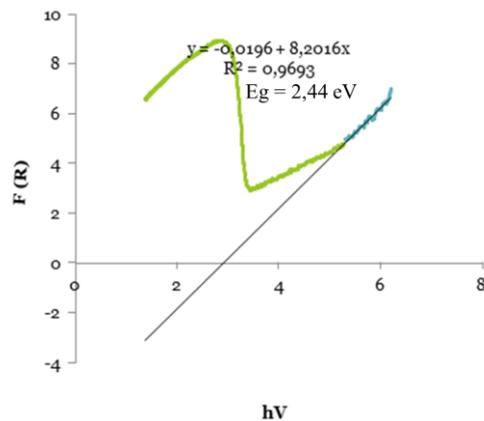
Karakterisasi Fotokatalis ZnO-SiO₂ Menggunakan DR UV-Vis

Karakterisasi menggunakan DR UV-Vis untuk mengetahui absorbansi dan lebar celah pita energi atau Energy Gap (Eg) pada ZnO-SiO₂ hasil sintesis. Berdasarkan gambar dibawah ini menunjukkan nilai absorbansi terhadap panjang gelombang dengan jangkauan sinar tampak.



Gambar 3. Nilai absorbansi terhadap panjang gelombang hasil karakterisasi DR UV-Vis pada ZnO-SiO₂.

Spektra Diffuse reflectance UV-Vis ZnO-SiO₂ kemudian diolah melalui persamaan Kubelka-Munk.



Gambar 4. Perhitungan besarnya energy gap ZnO-SiO₂ hasil sintesis.

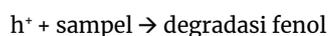
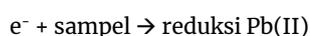
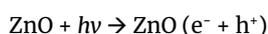
Berdasarkan gambar diatas dapat didapatkan nilai Energy Gap (Eg) ZnO-SiO₂ hasil dari sintesis yaitu 2,96 eV sedangkan untuk ZnO sendiri yang didapat dari literatur yaitu antara 3,2-3,37 eV. Nilai Energy Gap (Eg) ZnO-SiO₂ lebih kecil dari pada ZnO literatur, hal ini disebabkan adanya dopant SiO₂ pada ZnO yang akan menyebabkan timbulnya pita energi baru yang terbentuk antara pita valensi dan pita konduksi sehingga dapat menurunkan Energy Gap (Eg). Dengan semakin kecil celah pita maka energi yang dibutuhkan untuk terjadinya eksitasi elektron semakin kecil. Dengan demikian fotokatalis tersebut dapat digunakan untuk menyerap sinar tampak seperti sinar tungsteen yang memiliki panjang gelombang antara 400-900 nm.

Uji Aktivitas Fotokatalis

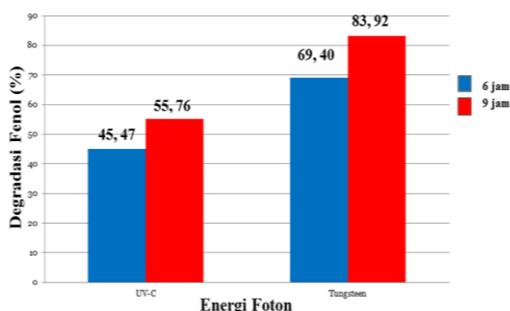
Proses fotokatalis dilakukan menggunakan ZnO-SiO₂ hasil sintesis untuk mendegradasi limbah organik fenol dan fotoreduksi Pb(II) pada energi foton yang

berbeda yaitu sinar UV-C dan *tungsteen* selama 6 dan 9 jam. Konsentrasi fenol dianalisis menggunakan spektrofotometer UV-Vis sedangkan konsentrasi Pb(II) menggunakan *Atomic Absorption Spectrophotometry* (AAS).

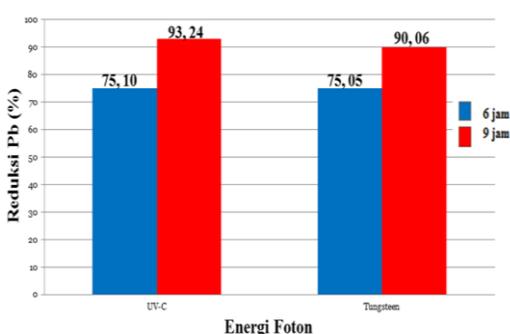
Fotokatalis yang mendapatkan cahaya dengan panjang gelombang yang tepat, maka fotokatalis tersebut akan mengabsorpsi energi foton dan dihasilkan energi yang nantinya akan digunakan untuk eksitasi elektron dari pita valensi yang penuh elektron menuju ke pita konduksi yang kosong elektron. Hasil eksitasi elektron ini adalah terbentuknya lubang bermuatan positif pada valensi (h^+) dan elektron pada pita konduksi (e^-). Yang nantinya *hole* (h^+) akan berikatan dengan OH^- membentuk radikal OH untuk mendegradasi limbah organik fenol. Reaksi yang terjadi:



Persentase degradasi fenol dan Pb(II) dengan menggunakan sinar *tungsteen* dan UV-C pada penggunaan fotokatalis ZnO-SiO₂ ditunjukkan pada gambar berikut:



Gambar 5. Degradasi Fenol menggunakan fotokatalis ZnO-SiO₂ selama 6 dan 9 jam



Gambar 6. Reduksi Pb(II) menggunakan fotokatalis ZnO-SiO₂ selama 6 dan 9 jam

Berdasarkan tabel diatas, dapat dijelaskan aplikasi dengan menggunakan waktu 9 jam menghasilkan persentase degradasi yang lebih tinggi daripada saat 6 jam, hal itu menunjukkan bahwa persentase degradasi berbanding lurus dengan bertambahnya waktu saat pengaplikasian fotokatalis.

Pada degradasi fenol didapat hasil yang lebih baik saat menggunakan lampu *tungsteen* atau lampu visibel

dengan penurunan kadar sebesar 83,92 % sesuai dengan tujuan adanya *doping* yaitu untuk meningkatkan efisiensi degradasi fenol. Peningkatan efisiensi tersebut karena adanya pergeseran panjang gelombang kerja pada *Energy Gap* (*Eg*) fotokatalis ZnO-SiO₂. Fotokatalis ZnO-SiO₂ memiliki *Energy Gap* (*Eg*) 2,96 eV sehingga panjang gelombang yang dapat diterima sebesar 418 nm (sinar visibel) untuk mengeksitasi elektron dan membentuk *hole* positif. Berbeda halnya dengan ZnO yang tidak ter-*doping* memiliki *Energy Gap* (*Eg*) antara 3,2-3,37 eV [5] dimana panjang gelombang yang dapat diterima dibawah 385 nm (sinar UV). Adanya pergeseran panjang gelombang kerja dari 385 nm menjadi 418 nm memaksimalkan kinerja fotokatalis pada sinar visibel. Degradasi fenol pun semakin meningkat dengan pertambahan waktu fotokatalis.

Sedangkan pada reduksi Pb(II) terlihat hasil ini lebih baik dibanding dengan menggunakan lampu UV-C yaitu persentase penurunan kadar sebesar 93,24 %. Pada kondisi penyinaran dengan lampu UV-C, proses reduksi dari ZnO-SiO₂ dapat terjadi karena tersedianya energi (foton) yang cukup untuk transisi elektron dari pita valensi ke pita konduksi pada katalis ZnO-SiO₂ sehingga tersedia *hole* dan elektron untuk proses reduksi Pb²⁺. Pada kondisi penyinaran dengan lampu UV-C aktifitas reduksi Pb²⁺ lebih tinggi dibandingkan dengan lampu visibel, hal ini terjadi karena intensitas sinar UV-C lebih tinggi dibanding pada lampu visibel, sehingga jumlah pasangan elektron dan *hole* yang terjadi lebih banyak, dengan tersedianya elektron yang lebih banyak maka aktifitas fotoreduksi Pb²⁺ juga akan meningkat. Pada hal ini, logam Pb memiliki energi potensial negatif yaitu -0,13 volt, karena energi potensial Pb yang cukup negatif, sehingga dibutuhkan energi yang besar untuk mereduksi logam Pb. Maka saat reduksi logam Pb pada visibel kadarnya akan lebih kecil dibandingkan pada UV-C.

4. Kesimpulan

Telah berhasil mensintesis fotokatalis ZnO-SiO₂ melalui proses sol-gel dengan prekursor TEOS dan seng asetat (Zn(CH₃COO)₂) menggunakan metode sol-gel. Hasil karakterisasi XRD didapatkan ukuran kristal ZnO-SiO₂ sebesar 25,99 nm berbentuk wurzite hexagonal. Hasil karakterisasi DR UV-Vis, Fotokatalis semikonduktor ZnO-SiO₂ dengan nilai *Eg* = 2,96 eV mampu mendegradasi fenol dan mereduksi logam Pb pada daerah visibel. Aplikasi ZnO-SiO₂ sebagai fotokatalis secara simultan diperoleh hasil yang paling baik dengan menggunakan sinar *tungsteen* selama 9 jam pada degradasi fenol sebesar 83,92 % dan reduksi Pb(II) pada sinar UV-C sebesar 93,24 %.

5. Daftar Pustaka

- [1] Sulistias Mustika, Abdul Haris, Nor Basid Adiwibawa Prasetya, Kajian Metode Elektrofotokatalisis, Elektrolisis dan Fotokatalisis pada Dekolorisasi Larutan Zat Warna Remazol Black B yang Mengandung Ion Logam Cu²⁺, *Jurnal Kimia Sains dan Aplikasi*, 16, 1, (2013) 17-22
- [2] Arthias Cita Febriyani, Rum Hastuti, Abdul Haris, Kajian Metode Elektrofotokatalisis, Elektrolisis dan

- Fotokatalisis pada Dekolorisasi Larutan Zat Warna Remazol Brilliant Orange 3R yang Mengandung Ion Logam Cu^{2+} , *Jurnal Kimia Sains dan Aplikasi*, 15, 1, (2012) 7-12
- [3] Siti Fatimah, Abdul Haris, Pengaruh Dopan Zink Oksida pada TiO_2 terhadap Penurunan Kadar Limbah Fenol dan Cr (VI) secara Simultan dengan Metode Fotokatalisis, *Jurnal Kimia Sains dan Aplikasi*, 17, 3, (2014) 86-89
- [4] Xiu-Wen Wu, Hong-Wen Ma, Jing Yang, Feng-Jiao Wang, Zhi-Hong Li, Adsorption of Pb(II) from aqueous solution by a poly-elemental mesoporous adsorbent, *Applied Surface Science*, 258, 14, (2012) 5516-5521
<http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2012.02.097>
- [5] Gail Lorenz Miller, Use of dinitrosalicylic acid reagent for determination of reducing sugar, *Analytical chemistry*, 31, 3, (1959) 426-428
<http://dx.doi.org/10.1021/ac60147a030>
- [6] JH Xiang, PX Zhu, Y Masuda, M Okuya, S Kaneko, K Koumoto, Flexible solar-cell from zinc oxide nanocrystalline sheets self-assembled by an in-situ electrodeposition process, *Journal of nanoscience and nanotechnology*, 6, 6, (2006) 1797-1801
<http://dx.doi.org/10.1166/jnn.2006.244>
- [7] Radhiyah Abd Aziz, Iis Sopyan, Synthesis of TiO_2 - SiO_2 powder and thin film photocatalysts by sol-gel method, (2009)
- [8] DY Kong, M Yu, CK Lin, XM Liu, J Lin, J Fang, Sol-gel synthesis and characterization of Zn_2SiO_4 : Mn@ SiO_2 spherical core-shell particles, *Journal of The Electrochemical Society*, 152, 9, (2005) H146-H151
<http://dx.doi.org/10.1149/1.1990612>