



Effect of ZnO Dopant on TiO₂ on Simultaneous Decrease of Phenol, Pb(II) and COD using Photocatalysis Method

Steffita Rahayuning Purbandini^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	Abstract
<p>Keywords: photocatalytic, dopant, TiO₂/ZnO</p>	<p>A study entitled the effect of ZnO dopant on TiO₂ on the decrease in phenol, Pb (II), and COD levels simultaneously has been performed. This study aims to synthesize TiO₂ and TiO₂/ZnO composites, to determine the character of TiO₂/ZnO, and to measure the activity of TiO₂/ZnO and TiO₂ composites on the degradation of phenol wastes, decrease of Pb (II) and COD concentration. The method used was photocatalysis with TiO₂ and with TiO₂/ZnO. The characterization of TiO₂/ZnO composites was analyzed using SEM-EDS. Photocatalysis was measured using a time variable of 1-4 hours with UV light. In photocatalysis using TiO₂/ZnO composite, it was found that the maximum reduction of phenol, Pb (II), and COD concentrations occurred at the time of photocatalysis for 4 hours.</p>
<p>Kata Kunci: fotokatalisis, dopan, TiO₂/ZnO</p>	<p>Abstrak</p> <p>Penelitian yang berjudul pengaruh dopan ZnO pada TiO₂ terhadap penurunan kadar fenol, Pb(II), dan COD secara simultan telah dilakukan. Penelitian ini bertujuan untuk mensintesis TiO₂ dan komposit TiO₂/ZnO, menentukan karakter TiO₂/ZnO, serta mengukur aktivitas komposit TiO₂/ZnO dan TiO₂ terhadap degradasi limbah fenol, penurunan konsentrasi Pb(II) dan COD. Metode yang digunakan adalah fotokatalisis dengan TiO₂ dan dengan TiO₂/ZnO. Karakterisasi komposit TiO₂/ZnO dianalisis menggunakan SEM-EDS. Fotokatalisis diukur menggunakan variabel waktu yaitu 1-4 jam dengan sinar UV. Pada fotokatalisis menggunakan komposit TiO₂/ZnO, didapatkan bahwa penurunan maksimal dari konsentrasi fenol, Pb(II), dan COD terjadi pada waktu fotokatalisis selama 4 jam.</p>

1. Pendahuluan

Pesatnya aktivitas perindustrian masa kini, berbagai jenis limbah logam berat dan senyawa organik yang dihasilkan menjadi masalah yang serius pada lingkungan. Fenol merupakan salah satu senyawa beracun yang dihasilkan dari limbah rumah sakit. Penghilangan fenol tidaklah mudah dengan metode komersial. [1], sedangkan Pb (II) merupakan salah satu ion logam berat yang dapat mempengaruhi lingkungan. Tingginya kadar Pb(II) berbahaya apabila terhirup atau tertelan, dan Pb(II) dapat menyebabkan risiko kesehatan jangka panjang bagi manusia dan ekosistem [2].

Metode alternatif yang digunakan untuk mengolah limbah logam berat dan senyawa organik secara simultan adalah fotokatalisis [3]. Salah satu material fotokatalis yang digunakan adalah TiO₂. Banyak cara telah dilakukan untuk meningkatkan aktivitas material TiO₂, salah satunya dengan penambahan dopan. Dalam penelitian Slamet *dkk.* [4] mengatakan bahwa ZnO pada TiO₂ akan memberikan efektivitas yang lebih baik dalam degradasi fenol dan penurunan kadar logam pada limbah campuran menjadi lebih tinggi, sehingga dapat memiliki aktivitas paling maksimal, penambahan ZnO berfungsi sebagai donor elektron dari konduksi ZnO ke pita konduksi TiO₂ [5]. Akibatnya dapat mengurangi laju rekombinasi

pasangan elektron-*hole*, sehingga proses redoks akan semakin efektif.

Pada penelitian ini dilakukan pembuatan lapis tipis TiO_2/ZnO , dikarenakan penggunaan serbuk katalis dalam cairan tidak efisien, karena serbuk yang telah terdispersi dalam air sangat sulit diregenerasi dan bila campuran terlalu keruh, maka radiasi UV tidak mampu mengaktifkan seluruh partikel fotokatalis [6, 7]. Disamping untuk mengetahui penurunan fenol dan Pb(II) dilakukan analisis COD. *Chemical Oxygen Demand (COD)* merupakan jumlah oksigen yang diperlukan agar bahan buangan didalam air dapat teroksidasi melalui reaksi kimia.

Karakterisasi komposit TiO_2/ZnO dengan SEM-EDS. Sedangkan hasil limbah yang sudah melalui proses fotokatalis untuk fenol dan logam Pb(II) dianalisis dengan Spektrofotometer UV-Vis dan AAS, dan untuk mengetahui nilai COD dengan metode titrimetri.

2. Metode Penelitian

Alat dan Bahan

Gelas beker, timbangan listrik, pH meter Scoth, reaktor fotokatalis, *furnace*, Spektrofotometer UV-Vis, dan Instrumen *Scanning Electron Microscopy-Electron Dispersive Spectroscopy* (SEM-EDS). Akuades, TiCl_4 p.a., H_2SO_4 , ZnO teknis, NH_4OH , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, $\text{K}_4\text{Fe(CN)}_6$ p.a., 4-AAP (4-aminoantipirin), KH_2PO_4 p.a., K_2HPO_4 p.a., fenol, H_3PO_4 , etanol dan polivinil alkohol (PVA) p.a.

Pembuatan TiO_2/ZnO

Tahap pertama sintesis TiO_2 yaitu dipipet sebanyak 20 mL TiCl_4 dan ditambahkan etanol tetes demi tetes, lalu diaduk selama 30 menit. Kemudian, dilakukan pemanasan pada temperatur 60°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 TiO_2 . Hasil penyaringan gel TiO_2 , dioven 150°C selama 4 jam dan kalsinasi 500°C selama 3 jam sehingga dihasilkan padatan TiO_2 yang berwarna putih. Padatan 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°C yang disertai dengan pengadukan selama 3 jam. Pada tahap akhir yaitu tahap pengeringan pada suhu 150°C selama 2 jam dan dikalsinasi pada suhu 500°C selama 1 jam dan akan terbentuk padatan TiO_2/ZnO yang berwarna putih yang kemudian dikarakterisasi menggunakan SEM-EDS.

Pelekatan Pada Kaca TCO

Pencampuran TiO_2/ZnO dan PVA (*polyvinyl alcohol*) dengan perbandingan massa 1:4. Pasta TiO_2/ZnO tersebut dideposisikan di atas permukaan kaca TCO dengan menggunakan batang pengaduk. Kemudian, dikeringkan dan dimasukkan ke dalam *furnace* pada suhu 500°C selama 2 jam (pemanasan dilakukan dengan kenaikan suhu secara bertahap).

Preparasi Larutan Kerja

Larutan fenol 1000 ppm didapatkan dengan cara 1 gram dilarutkan kedalam labu takar 1000 mL dan ditepatkan hingga tanda tera dengan akuades. Untuk mendapatkan larutan fenol dengan konsentrasi 7,5 ppm didapatkan dengan melarutkan 20 mL larutan induk fenol ke dalam 1000 mL akuades pada labu takar 1000 mL. Larutan Pb(II) 1000 ppm dibuat dengan melarutkan 1,59 gram padatan $\text{Pb(NO}_3)_2$ dalam akuades hingga volumenya 1000 mL. Untuk larutan Pb(II) 13 ppm dengan mengambil 20 ml larutan Pb yang dilarutkan dalam 1000 ml pada labu takar. Larutan sampel yang digunakan untuk fotokatalis sebanyak 200 mL, merupakan campuran larutan fenol dan Pb(II) 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 (NH_4OH), *buffer* Posfat (KH_2PO_4 dan K_2HPO_4), Kalium Ferisianida ($\text{K}_4\text{Fe(CN)}_6$) serta 4-aminoantipirin (4-AAP).

Pembuatan Kurva Kalibrasi Larutan Fenol

Pembuatan larutan standar fenol dengan variasi konsentrasi 1–10 ppm untuk membentuk kurva kalibrasi standar yang akan digunakan sebagai analisis kadar awal dan akhir fenol selama fotokatalis.

Analisis Menggunakan SEM-EDS

Sintesis TiO_2/ZnO yang terbentuk dianalisis menggunakan SEM-EDS untuk mengetahui morfologi permukaan, ukuran kristal, serta banyaknya ZnO yang terdopankan pada TiO_2 .

Fotokatalis Larutan Sampel

Penyiapan larutan sampel sebanyak 200 mL yang terdiri dari campuran larutan fenol dan larutan Pb(II) . Fotokatalis dilakukan di dalam reaktor fotokatalis dan dilakukan penyinaran dengan sinar UV selama 1–4 jam.

Metode Analisis

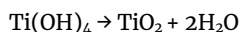
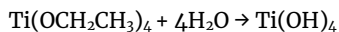
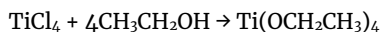
untuk analisis fenol dengan *Spektrofotometer UV-Vis* dengan metode aminoantipirin, analisis logam Pb dengan menggunakan Spektrofotometri Serapan Atom (SSA), dan penurunan COD dengan metode titrimetri.

3. Hasil dan Pembahasan

Sintesis Fotokatalis TiO_2/ZnO

Sintesis TiO_2 dibuat dengan cara mencampurkan TiCl_4 dengan etanol. Pencampuran antara TiCl_4 dengan etanol ini akan menghasilkan suatu Ti-polihidroksi atau Ti-alkoksida yaitu Ti(OEt)_4 . Kemudian $\text{Ti(OCH}_2\text{CH}_3)_4$ yang terbentuk ditambah dengan air bebas ion agar terjadi hidrolisis dan terbentuk Ti(OH)_4 yang dengan proses kalsinasi akan terbentuk TiO_2 . Proses kalsinasi

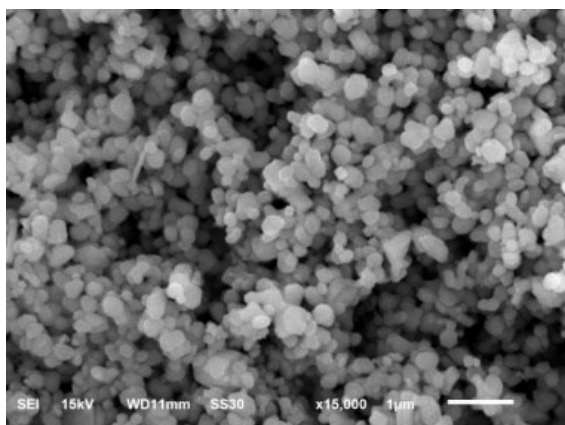
berfungsi untuk mengubah senyawa kompleks Ti(OH)₄ menjadi TiO₂. Reaksi yang terjadi yaitu sebagai berikut:



Hasil dari kalsinasi didapatkan TiO₂ berbentuk serbuk putih. Katalis yang digunakan keduanya merupakan serbuk dengan menggunakan perbandingan titanium dioksida dengan zink oksida 2:1, dimana ZnO yang digunakan adalah ZnO teknis. Katalis TiO₂ dan ZnO yang dicampur kemudian dibentuk menjadi pasta dengan beberapa tetes air suling. Hasil dari penambahan ZnO tersebut kemudian dikalsinasi pada suhu 500°C. TiO₂/ZnO yang terbentuk kemudian dikarakterisasi dengan SEM-EDS.

Karakterisasi Fotokatalis TiO₂/ZnO Menggunakan SEM

Karakterisasi menggunakan SEM untuk mengetahui bentuk permukaan dari material fotokatalis TiO₂/ZnO yang terbentuk. Hasil karakterisasi menggunakan SEM menunjukkan pencitraan sebagai berikut:

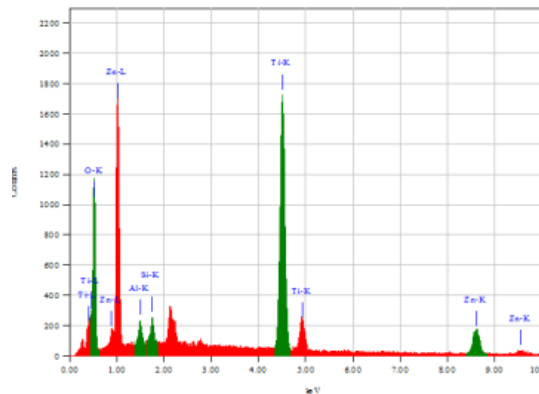
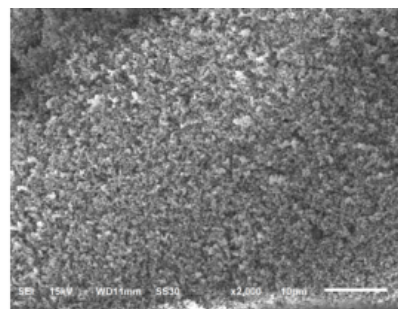


Gambar 1. Morfologi TiO₂/ZnO

Dari hasil analisis SEM TiO₂/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 TiO₂/ZnO Menggunakan EDS

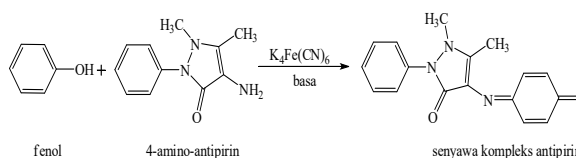
Berdasarkan hasil analisis SEM-EDS didapatkan komposisi senyawa pada hasil spektrum tersebut. Spektrum EDS TiO₂/ZnO memperlihatkan munculnya puncak Ti dan Zn. Puncak Ti ditunjukkan dengan warna hijau, sedangkan puncak Zn ditunjukkan dengan warna merah. Dalam spektrum, terlihat bahwa ZnO telah mampu terdopankan pada TiO₂. 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. Spektrum EDS

Fotokatalisis Degradasi Fenol

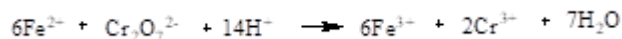
Proses oksidasi fenol yaitu dengan perlakuan penyinaran UV, fotokatalisis dengan TiO₂, dan fotokatalisis dengan TiO₂/ZnO. Sebelum proses fotokatalisis, dilakukan penentuan panjang gelombang maksimum (serapan maksimum fenol dengan berbagai konsentrasi fenol yang ditambahkan dengan ammonium hidroksida (NH₄OH), buffer fosfat, amino antipirin dan kalium ferisianida sesuai dengan metode 4-aminoantipirin sehingga terbentuk kompleks yang berwarna dan diukur serapannya dengan spektrofotometer UV-Vis [8].



Gambar 3. Reaksi Fenol dengan 4-AAP

Sampel fenol didegradasi menggunakan waktu penyinaran selama 1-4 jam. TiO₂/ZnO merupakan material semikonduktor yang memiliki kemampuan mendegradasi senyawa organik berbahaya bagi lingkungan, seperti fenol, menjadi senyawa yang relatif lebih sederhana dan lebih aman. Degradasi fotokatalisis fenol mengikuti mekanisme berikut :

Untuk memastikan bahwa hampir semua zat organik teroksidasi maka zat pengoksidasi $K_2Cr_2O_7$ masih tersisa sesudah di refluks. $K_2Cr_2O_7$ sisa digunakan untuk menentukan berapa oksigen yang telah terpakai. Sisa $K_2Cr_2O_7$ ditentukan melalui reaksi titrasi dengan ferro ammonium sulfat (FAS), dimana reaksi yang berlangsung adalah sebagai berikut:



Untuk mengetahui nilai COD dapat dihitung dengan rumus di bawah:

$$COD \left(\frac{mg}{L} \right) O_2 = \frac{(A - B) \cdot (N) \cdot (8000)}{V \cdot \text{sampel}}$$

Dimana:

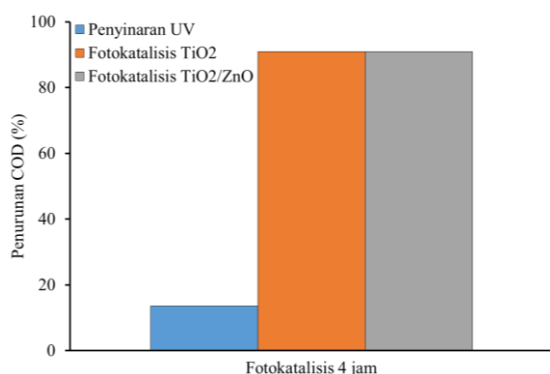
A : Volume FAS (Fero ammonium sulfat) yang dibutuhkan untuk blanko (mL)

B : Volume larutan FAS yang dibutuhkan untuk sampel (mL)

N : Normalitas larutan FAS

V : Volume sampel (mL)

Hasil yang didapat dari perhitungan dengan rumus di atas, presentase penurunan nilai COD hasil fotokatalisis dapat dilihat pada grafik di bawah ini :



Gambar 7. Presentase Penurunan COD

Berdasarkan gambar 7 dapat diketahui bahwa presentase penurunan nilai COD paling baik adalah sampel hasil fotokatalisis TiO_2/ZnO dengan presentase penurunan sebesar 91%, namun hasil dari fotokatalisis dengan TiO_2 memberikan penurunan COD yang hampir sama. Dengan demikian dapat dikatakan bahwa penurunan COD dengan menggunakan katalis TiO_2 saja cukup memberikan hasil yang signifikan, meskipun hasil penurunan yang didapatkan tidak maksimal.

Nilai COD yang diberikan oleh sampel yang hanya diberi penyinaran UV, hanya memberikan penurunan nilai COD yang tidak signifikan. Sedangkan sampel yang menggunakan fotokatalis TiO_2 dan TiO_2/ZnO memberikan hasil penurunan COD lebih besar dibandingkan tanpa fotokatalis. Sehingga peran katalis disini berfungsi untuk mendegradasi senyawa organik seperti pada proses degradasi fenol di atas dapat dijelaskan ketika katalis disinari oleh cahaya UV menyebabkan hole yang terbentuk pada pita valensi TiO_2 menghasilkan $\cdot OH$ yang akan mengoksidasi senyawa

organik yang ada pada sampel. Nilai awal COD sampel adalah sebesar 3040 dan setelah diberikan perlakuan dengan penyinaran UV, fotokatalis TiO_2 , dan TiO_2/ZnO masing-masing adalah sebesar 2672; 274; 272 yang berarti bahwa didalam sampel tersebut masih terdapat senyawa organik.

4. Kesimpulan

Penelitian ini telah berhasil mensintesis TiO_2 serta membuat komposit TiO_2/ZnO yang digunakan sebagai katalis untuk penurunan kadar fenol, $Pb(II)$, serta COD secara simultan pada metode fotokatalisis. Berdasarkan hasil karakterisasi dengan SEM-EDS, terbukti bahwa ZnO telah mampu terdopankan pada TiO_2 dengan morfologi permukaan TiO_2/ZnO yang dihasilkan sebesar 0,65 μm . Berdasarkan hasil yang diperoleh penurunan maksimal adalah pada penurunan kadar fenol, Pb , dan COD menggunakan komposit TiO_2/ZnO selama 4 jam yaitu sebesar 98,1%; 82,4%; dan 91,05%. Hasil ini menunjukkan bahwa metode fotokatalisis dengan menggunakan komposit TiO_2/ZnO lebih efektif dibandingkan menggunakan TiO_2 .

5. Daftar Pustaka

- [1] Hanuman Naik Sugali, Biraj Kr Kakati, Anil Verma, Accelerated solar photocatalytic degradation of phenol using titanium dioxide, *Journal of Environmental Research And Development Vol*, 3, 3, (2009)
- [2] 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>
- [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] Slamet Slamet, R Arbianti, E Marliana, Pengolahan limbah $Cr(VI)$ dan Fenol dengan Fotokatalis Serbuk TiO_2 dan CuO/TiO_2 , *Reaktor*, 11, 2, (2007) 78-85
<http://dx.doi.org/10.14710/reaktor.11.2.78-85>
- [5] Juwita Kesumaningrum, Nor Basid Adiwibawa Prasetya, Ahmad Suseno, Adsorpsi Fenol dengan $TiO_2/zeolit$ artificial Berbahan Dasar Sekam Padi dan Limbah Kertas, *Jurnal Kimia Sains dan Aplikasi*, 14, 1, (2011) 26-31
- [6] Rachmat Triandi Tjahjanto, Jarnuzi Gunlazuardi, Preparasi Lapisan Tipis TiO_2 sebagai Fotokatalisis: Keterkaitan antara Ketebalan dan Aktivitas Fotokatalisis, *Jurnal Penelitian Universitas Indonesia*, 5, 2, (2001) 81-91
- [7] Arnelli, Ismiyarto, Kegunaan Zeolit Termodifikasi Sebagai Penyerap Anion, *Jurnal Kimia Sains Dan Aplikasi*, 3, 1, (2000) 41-84
- [8] Diah Lestari, Wisnu Sunarto, Eko Budi Susatyo, Preparasi Nanokomposit ZnO/TiO_2 Dengan Sonokimia serta Uji Aktivitasnya untuk Fotodegradasi Fenol, *Indonesian Journal of Chemical Science*, 1, 1, (2012)