



## Sintesis Fotokatalis ZnO-Al dan Aplikasinya pada Degradasi Fenol dan Reduksi Cd(II) secara Simultan

Arif Rahman Hakim<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> Photocatalyst, ZnO:Al, Phenol, Pb (II)</p>	<p>Synthesis of ZnO-Al photocatalysts for phenol degradation and reduction of Cd (II) simultaneously has been performed. Research stages included synthesis, characterization of ZnO-Al and activity test on phenol degradation. The method used for the synthesis of ZnO-Al photocatalysts was the sol-gel method of spray coating and the method used for degradation was the photocatalysis. The results of ZnO-Al photocatalyst characterization using XRD resulted in crystals of 15.07 nm and characterization using the UV-Vis DRS showed a band gap (<math>E_g</math>) of 2.58 eV. The decrease in concentrations of phenol and Cd (II) simultaneously was greater in the use of ZnO-Al photocatalysts using both UV-C and tungsten rays rather than ZnO photocatalysts.</p>
<p><b>Kata Kunci:</b> Fotokatalis, ZnO:Al, Fenol, Pb(II)</p>	<p><b>Abstrak</b></p> <p>Sintesis fotokatalis ZnO-Al untuk degradasi fenol dan reduksi Cd(II) secara simultan telah dilakukan. Tahapan penelitian meliputi sintesis, karakterisasi ZnO-Al dan uji aktivitas pada degradasi fenol. Metode yang digunakan untuk sintesis fotokatalis ZnO-Al adalah metode sol-gel spray coating dan metode yang digunakan untuk degradasi adalah metode fotokatalisis. Hasil karakterisasi fotokatalis ZnO-Al menggunakan XRD menghasilkan kristal dengan ukuran 15,07 nm dan karakterisasi menggunakan DRS UV-Vis menunjukkan celah pita (<math>E_g</math>) sebesar 2,58 eV. Penurunan konsentrasi dari fenol dan Cd(II) secara simultan adalah lebih besar pada penggunaan fotokatalis ZnO-Al baik menggunakan sinar UV-C dan sinar tungsten daripada fotokatalis ZnO.</p>

### 1. Pendahuluan

Perkembangan industri di Indonesia yang semakin pesat akan sebanding dengan limbah yang dihasilkan. Senyawa fenol dan logam berat Cd(II) merupakan limbah toksik dan karsinogenik yang banyak dihasilkan dari berbagai industri. Efek toksik limbah fenol berbahaya karena akumulasi fenol dalam tubuh dapat mengganggu sistem kerja organ hati, ginjal, paru-paru dan pembuluh darah [1, 2]. Efek toksik logam kadmium dapat menyebabkan kerapuhan tulang dan resiko fraktur, kerusakan sistem reproduksi dan respirasi, anemia serta hipertensi [3]. Berdasarkan Keputusan Menteri Negara Lingkungan Hidup Nomor: 122 Tahun 2004 kadar fenol maksimum yang diperbolehkan dalam perairan adalah 0,5 ppm dan kadar Cd(II) adalah 0,05 – 0,01 ppm.

Fotokatalis merupakan salah satu metode yang dapat digunakan untuk mendegradasi senyawa fenol dan mereduksi Cd(II) secara simultan. Fotokatalis ZnO sering digunakan karena tinggi fotosensitivitas, karakteristik mekanik sangat baik, rendah biaya, dan aman bagi lingkungan [4]. Akan tetapi Fotokatalis ZnO memiliki *Energy Gap* ( $E_g$ ) yang tinggi yaitu antara 3,2-3,37 eV sehingga hanya bisa diaplikasikan dibawah sinar UV ( $\lambda < 387\text{nm}$ ). Oleh karena itu, diperlukan *dopant* agar *Energy Gap* ( $E_g$ ) menjadi turun dan panjang gelombang bergeser dari daerah UV menjadi daerah visibel. Logam Al dapat dijadikan *dopant* pada ZnO, hal ini karena Al memiliki sifat transparansi dan konduktivitas yang tinggi [5].

Pada penelitian ini fotokatalis ZnO-Al dibuat dalam bentuk *thin films* dengan menggunakan metode *sol-gel spray coating* untuk mendegradasi fenol dan mereduksi Pb(II) secara simultan. Fotokatalis ZnO-Al hasil sintesis dikarakterisasi dengan menggunakan XRD dan DRS UV-Vis, sedangkan limbah yang sudah diberi perlakuan fotokatalisis dapat dianalisis menggunakan spektrofotometer UV-Vis dan AAS.

## 2. Metode Penelitian

### Bahan dan Alat

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, DRS UV-Vis dan XRD. Bahan-bahan yang digunakan adalah  $(\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$  p.a,  $(\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O})$  p.a,  $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$  p.a,  $\text{CH}_3\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{OH}$  p.a, kaca TCO,  $(\text{CdSO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O})$  p.a,  $(\text{C}_6\text{H}_5\text{OH})$  p.a.

### Sintesis Material ZnO-Al

Sintesis ZnO-Al dengan metode *sol-gel*. Bahan dasar yang digunakan adalah Zink asetat dihidrat  $(\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$  sebagai sumber Zn dan Aluminium nitrat nonahidrat  $(\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O})$  sebagai sumber dopan. 2-metoxyethanol  $\text{CH}_3\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{OH}$  dan MEA  $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$  digunakan sebagai pelarut dan penstabil. Zink asetat dihidrat dilarutkan dalam 2-metoxyethanol 0,75 M dan diaduk selama 35 menit pada suhu 75°C. Kemudian ditambahkan MEA dengan perbandingan mol 1:1 Zn dan diaduk selama 2 jam pada suhu 75°C. Selanjutnya ditambahkan Aluminium nitrat nonahidrat dengan perbandingan mol 96%: 4% untuk ZnO-Al dan diaduk selama 2 jam pada suhu 75°C. Pengadukan dilakukan dengan *magnetic stirrer*.

### Teknik Pelapisan pada Kaca TCO dan Karakterisasi *thin films* ZnO:Al

Lapisan ZnO:Al dibuat dengan metode *spray coating* yang dideposisikan diatas substrat kaca. Selanjutnya dilakukan kalsinasi dengan suhu 500°C, ini dilakukan dengan pengulangan sebanyak 4x. Hasil *thin films* ZnO-Al kemudian dilakukan karakterisasi menggunakan XRD, dan DR UV-Vis. Difraksi sinar-X (XRD) untuk mengetahui fasa kristalnya serta digunakan Spektrofotometer Difus Reflektansi UV-Vis (DRS UV-Vis) untuk mengetahui energi celah (*Eg*).

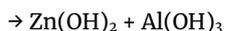
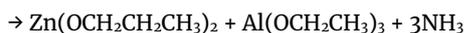
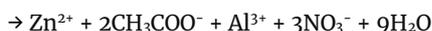
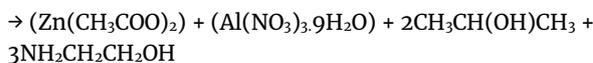
### Reaksi Fotokatalisis Senyawa Fenol dan Cd(II) Terhadap *Thin Films*

Larutan campuran fenol 30 ppm dan Cd(II) 30 ppm dengan total volume campuran 100 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. Sedangkan analisis kandungan ion logam Pb(II) menggunakan *Atomic Absorption Spectrophotometry* (AAS).

## 3. Hasil dan Pembahasan

### Sintesis Fotokatalis ZnO:Al

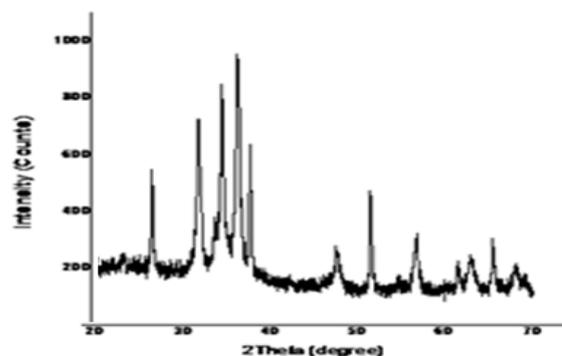
Sintesis fotokatalis ZnO:Al melalui proses *sol-gel* dan dilanjutkan proses *spray coating* pada kaca TCO. Proses ini menggunakan *precursor*  $(\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2)$  dan  $(\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O})$  yang akan terbentuk ZnO-Al. Berikut ini adalah proses pembentukan ZnO-Al:



Reaksi yang terjadi diatas adalah ketika larutan *precursor*  $(\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2)$  dan  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  dikalsinasi pada suhu 500°C maka akan terbentuk ZnO-Al.

### Karakterisasi Menggunakan XRD

Hasil difraktogram XRD dianalisis menggunakan aplikasi *Origin* dan membandingkannya dengan data dalam JCPDS sehingga dapat diketahui ukuran kristal dan senyawa penyusun yang terbentuk dari ZnO-Al hasil sintesis. Struktur kristal lapisan ZnO-Al dapat ketahu karena setiap unsur atau senyawa memiliki pola difraksi tertentu.



Gambar 1. Difraktogram ZnO-Al hasil sintesis

Berdasarkan difraktogram di atas menunjukkan bahwa adanya senyawa ZnO terlihat pada puncak difraktogram  $2\theta$ : 31,750°; 34,430°; 36,230°; 47,570°; 56,646°; sesuai pada data JCPDS nomor 89-0511, sedangkan puncak difraktogram Al ditunjukkan pada  $2\theta$ : 26,461°; 34,445°; 37,671°; 46,790°; 61,487°; 68,995°; sesuai pada data JCPDS nomor 88-0826. Aluminium yang terbentuk adalah Aluminium oksida, hal ini dikarenakan terjadi pemaparan oksigen pada saat pemanasan berlangsung. Intensitas pola XRD berhubungan dengan jumlah bidang pada senyawa tersebut. Hasil difraktogram ini terdapat perbedaan dengan difraktogram ZnO karena adanya doping Al menyebabkan pergeseran dan munculnya puncak baru.

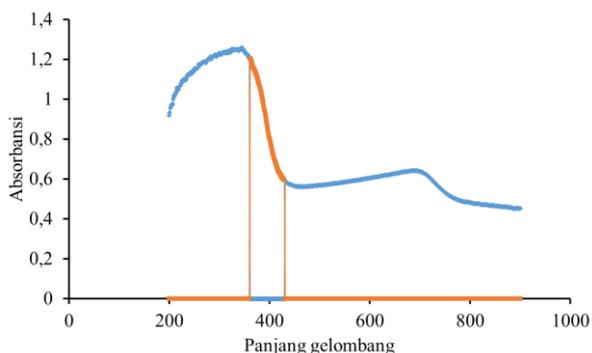
Ukuran kristal dari sampel bisa dihitung secara kuantitatif menggunakan persamaan Scherrer.

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

dengan, L Ukuran kristal (nm), k Konstanta untuk semua bahan oksida (0.94),  $\lambda$  panjang gelombang tabung Cu (0,154 nm),  $\beta$  FWHM (*full width at half maximum*),  $\theta$  Sudut difraksi kristal, 57.3 Faktor konversi dari derajat ke radian. Ukuran bulir kristal ZnO-Al yang dihasilkan adalah sebesar 15,07 nm sedangkan ukuran bulir kristal ZnO tanpa penambahan doping yaitu 69,6 nm (Widiyastuti, dkk, 2011). Ukuran kristal yang kecil dapat memperluas permukaan katalis sehingga kinerja katalis menjadi semakin efektif.

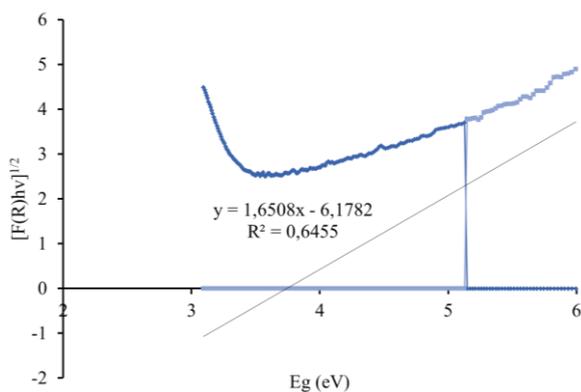
**Karakterisasi Menggunakan DRS UV-Vis**

Karakterisasi menggunakan DRS UV-Vis bertujuan untuk mengetahui energi celah pita. Energi celah fotokatalis dihitung dengan mengolah data yang diperoleh dari spektra DRS UV-Vis menggunakan persamaan Kubelka-Munk.



Gambar 2. Kurva Penentuan Absorbansi vs panjang gelombang fotokatalis ZnO-Al

Berdasarkan data diatas nilai energi celah pita didapatkan 2,58 eV dan hal ini diperkuat dengan data perpanjangan garis dari slope maksimum grafik hubungan antara  $[F(R)hv]^n$  dan  $hv$  pada  $[F(R)hv]^n=0$ .



Gambar 3. Kurva Penentuan  $[F(R)hv]^{1/2}$  vs  $E_g$  fotokatalis ZnO-Al

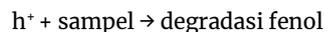
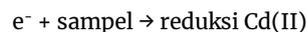
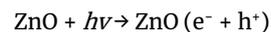
Enegi celah ( $E_g$ ) merupakan energi yang dibutuhkan agar terjadinya proses eksitasi elektron dari pita valensi ke pita konduksi sehingga membentuk pasangan  $h\nu^+$  dan  $e_{cb}^-$ . Semakin kecil nilai energi celah pita maka semakin kecil pula energi yang dibutuhkan fotokatalis untuk mengeksitasi elektron dari pita valensi menuju pita konduksi. Hal ini sangat menguntungkan dalam aplikasi

fotokatalis karena mampu bekerja pada panjang gelombang dengan *range* yang lebih lebar sehingga mampu diaplikasikan pula pada daerah sinar tampak.

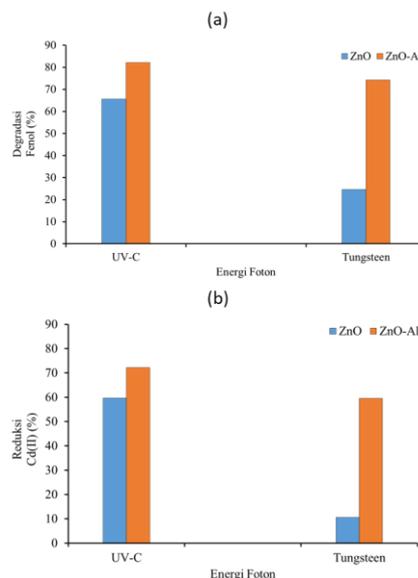
**Uji Aktivitas Fotokatalis**

Proses fotokatalisis ini menggunakan ZnO-Al hasil sintesis yang dibandingkan dengan ZnO *Merck* untuk mendegradasi campuran limbah fenol dan Cd(II) pada energi foton yang berbeda yaitu sinar UV-C dan *tungsteen* selama 6 jam. Konsentrasi fenol dianalisis dengan menggunakan Spektrofotometer UV-Vis sedangkan konsentrasi Cd(II) dengan menggunakan Spektrofotometer Serapan Atom (SSA).

Fotokatalis yang mendapatkan cahaya dengan panjang gelombang yang tepat, maka elektron pada pita valensi akan mengabsorpsi energi foton yang selajutnya akan mengalami eksitasi dan berpindah ke pita konduksi. Hasil eksitasi elektron ini adalah terbentuknya lubang bermuatan positif pada pita valensi ( $h^+$ ) dan elektron pada pita konduksi ( $e^-$ ). Ion  $Al^{3+}$  yang terdapat di matriks ZnO sebagai pengganti ion  $Zn^{2+}$  memberikan muatan positif tambahan yang tetap tersedia ketika reaksi fotokimia berlangsung. Namun, membuat elektron dari atom oksigen terdistribusi pada muatan positif, dan tersedianya muatan negatif. Reaksi yang terjadi:



Persentase degradasi fenol dan Cd(II) dengan bantuan sinar UV-C dan *tungsteen* pada penggunaan fotokatalis ZnO-Al dan ZnO *Merck* ditunjukkan pada gambar berikut:



Gambar 4. (a). Degradasi fenol (b) Reduksi Cd(II) menggunakan fotokatalis ZnO-Al dan ZnO Merck selama 6 jam

Berdasarkan tabel diatas, pada penggunaan sinar UV-C fotokatalis ZnO-Al memiliki aktivitas yang lebih tinggi untuk mendegradasi fenol dan Cd(II) dibandingkan ZnO dan pada penggunaan sinar *tungsteen*

pun fotokatalis ZnO-Al memiliki aktivitas yang lebih tinggi daripada ZnO. Penggunaan sinar UV-C fotokatalis ZnO-Al memiliki aktivitas yang sedikit lebih rendah untuk mendegradasi fenol dan Cd(II) dibandingkan menggunakan sinar *tungsteen*, hal ini karena penyinaran dari foton yang cukup menghasilkan penurunan degradasi fenol dan reduksi Cd(II) yang maksimal. Penggunaan energi foton yang lebih besar dari energi *band gap* dari fotokatalis ZnO-Al memungkinkan semakin mudah elektron untuk tereksitasi dari pita valensi menuju pita konduksi dan bahkan mendorong terjadi ionisasi namun hal ini juga menyebabkan terjadinya rekombinasi elektron. Fotokatalis ZnO-Al yang memiliki *band gap* lebih kecil, kemungkinan *hole* dan elektron untuk berekombinasi lebih besar. Penggunaan energi foton yang besar dengan *band gap* yang kecil mengakibatkan mobilitas elektron menjadi tidak bebas sehingga sebagian elektron akan cepat berekombinasi dengan *hole* yang pada akhirnya dapat menurunkan aktivitas fotokatalitiknya. Oleh karena itu fotokatalis ZnO-Al pada sinar UV-C memiliki aktivitas yang lebih rendah daripada sinar *tungsteen*.

Penggunaan energi foton yang lebih rendah dari *band gap* ZnO mengakibatkan elektron dari pita valensi tidak mampu tereksitasi sampai ke posisi pita konduksi sehingga memungkinkan elektron untuk kembali lagi menuju pita valensi dan berekombinasi dengan *hole*. Semakin sedikitnya jumlah *hole* pada pita valensi dan elektron pada pita konduksi maka semakin sedikit pula fenol yang teroksidasi dan Cd(II) yang tereduksi. Oleh karena itu pada sinar *tungsteen* fotokatalis ZnO memiliki aktivitas yang lebih rendah dari pada ZnO-Al yang memiliki energi *band gap* yang hampir sama besarnya dengan energi foton yang diberikan oleh sinar *tungsteen*. Energi foton yang diberikan harus sesuai dengan energi yang dibutuhkan elektron untuk tereksitasi karena apabila energi yang diberikan jauh lebih besar atau lebih kecil akan mengakibatkan penurunan aktivitas pada fotokatalis untuk mendegradasi polutan.

#### 4. Kesimpulan

Sintesis fotokatalis ZnO-Al dengan prekursor Zn(CH<sub>3</sub>COOH)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O dan Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O menggunakan metode sol gel dan pelapisan pada kaca TCO. Karakterisasi fotokatalis ZnO-Al dengan XRD menghasilkan kristal ZnO-Al dengan ukuran kristal sebesar 15,07 dan DRS UV-Vis menunjukkan bahwa dengan adanya doping Aluminium celah pita pada fotokatalis menjadi 2,58 eV sehingga mampu diaplikasikan pada daerah sinar tampak. Penurunan konsentrasi fenol dan Cd(II) dengan menggunakan fotokatalis ZnO-Al baik pada sinar UV-C dan sinar *tungsteen* lebih baik daripada fotokatalis ZnO

#### 5. Daftar Pustaka

[1] A Hamza, JT Fatuase, SM Waziri, OA Ajayi, Solar photocatalytic degradation of phenol using nanosized ZnO and-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, *Journal of Chemical Engineering and Materials Science*, 4, 7, (2013) 87-92

[2] Westriani Prambaningrum, Khabibi Khabibi, Muhammad Cholid Djunaidi, Adsorpsi Ion Besi (III) dan Kadmium (II) Menggunakan Gel Kitosan, *Jurnal Kimia Sains dan Aplikasi*, 12, 2, (2009) 47-51

[3] H Palar, Toksikologi dan Pencemaran Logam Berat, *Rineka Cipta. Jakarta*, (2004)

[4] Yongjun Shen, Lecheng Lei, Xingwang Zhang, Minghua Zhou, Yi Zhang, Effect of various gases and chemical catalysts on phenol degradation pathways by pulsed electrical discharges, *Journal of Hazardous Materials*, 150, 3, (2008) 713-722 <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.05.024>

[5] S. Mondal, S. R. Bhattacharyya, P. Mitra, Effect of Al doping on microstructure and optical band gap of ZnO thin film synthesized by successive ion layer adsorption and reaction, *Pramana*, 80, 2, (2013) 315-326 <http://dx.doi.org/10.1007/s12043-012-0463-6>