



Sintesis ZnO-SiO₂ dan Aplikasinya pada Fotokatalisis Degradasi Limbah Organik Fenol dan Penurunan Kadar Cd(II) secara Simultan

Zasrie Puti Oktaviani^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: Photocatalyst, composite, ZnO-SiO₂, phenol, Heavy metal Cd</p>	<p>The synthesis of ZnO-SiO₂ and its application for photocatalysis degradation of phenol organic wastes and decreasing the level of Cd(II) simultaneously has been performed. The method used was the photocatalysis. The stages of this study included the synthesis of ZnO-SiO₂ semiconductors by sol-gel method, the fabrication of ZnO-SiO₂ photocatalyst thin film with Doctor Blade method, and the degradation of organic waste of phenol and metal Cd(II) at certain times by irradiation. The results showed that the morphology of the photocatalyst formed was uneven and granular. The XRD results showed that ZnO-SiO₂ composite formed in the form of wurzite hexagonal with crystal size of 27.73 nm. The UV-Vis DRS results displayed that the energy gap of the ZnO-SiO₂ photocatalyst is 2.56 eV. Degradation of ZnO-SiO₂ photocatalyst with 7 hours tungsteen irradiation was able to degrade phenol by 65.73% and reduce metal Cd by 48.64% simultaneously.</p>
<p>Kata Kunci: Fotokatalisis, komposit, ZnO-SiO₂, Fenol, Logam Cd</p>	<p>Abstrak</p> <p>Sintesis ZnO-SiO₂ dan aplikasinya untuk fotokatalisis degradasi limbah organik fenol dan menurunkan kadar Cd(II) secara simultan telah dilakukan. Metode yang digunakan adalah fotokatalis. Tahapan penelitian ini meliputi sintesis semikonduktor ZnO-SiO₂ dengan metode sol-gel, pembuatan lapis tipis fotokatalis ZnO-SiO₂ dengan metode Doctor Blade, dan degradasi limbah organik fenol dan logam Cd(II) pada waktu tertentu dengan penyinaran. Hasil penelitian menunjukkan bahwa morfologi dari fotokatalis yang terbentuk tidak merata dan berbentuk granula. Hasil XRD menunjukkan bahwa telah terbentuk komposit ZnO-SiO₂ yang berbentuk wurzite hexagonal dengan ukuran kristal sebesar 27,73 nm. Hasil DRS UV-Vis menunjukkan bahwa energy gap dari fotokatalis ZnO-SiO₂ sebesar 2,56 eV. Degradasi fotokatalis ZnO-SiO₂ dengan penyinaran tungsteen selama 7 jam mampu mendegradasi fenol sebesar 65,73% dan mereduksi logam Cd sebesar 48,64% secara simultan.</p>

1. Pendahuluan

Logam berat Cd(II) banyak digunakan berbagai industri, seperti pelapisan logam, pewarnaan baterai, minyak pelumas, dan bahan bakar. Kadmium menjadi polutan berbahaya di ekosistem perairan. Akumulasi logam Cd yang berlebihan dalam tubuh makhluk hidup dapat mengakibatkan berbagai kerusakan dan disfungsi organ serta gangguan metabolisme tubuh, seperti kerusakan ginjal, jantung, kanker paru-paru, kerapuhan tulang, dan kerusakan sel-sel darah.

Fenol merupakan senyawa organik yang bersifat toksik. Senyawa ini merupakan polutan yang bersifat persisten di dalam air. Kontaminasi fenol di lingkungan dapat berasal dari udara dan air buangan proses produksi, penggunaan, dan pembuangan produk-produk yang mengandung fenol. Limbah industri yang banyak mengandung fenol diantaranya, industri kimia, petrokimia, farmasi, tekstil, dan baja [1].

Diantara berbagai semikonduktor baru dipelajari, seng oksida (ZnO) dapat digunakan dalam dekomposisi

polutan organik karena tinggi fotosensitivitas, karakteristik mekanik sangat baik, rendah biaya, dan aman bagi lingkungan [2-4]. ZnO memiliki pita valensi tepi yang terjadi sekitar 3,37 eV, lubang yang sangat kuat sebagai agen oksidasi dan mampu mengoksidasi molekul organik serta menghasilkan radikal hidroksil dalam air [5].

Silikat dioksida (SiO_2) digabungkan dengan fotokatalis semikonduktor untuk meningkatkan proses fotokatalitik. SiO_2 memiliki stabilitas termal yang tinggi, kekuatan mekanik yang baik, dan membantu menciptakan katalitik baru situs aktif karena interaksi antara semikonduktor fotokatalis ZnO dan SiO_2 . Selain itu, SiO_2 membantu untuk mendapatkan area permukaan besar serta struktur berpori yang cocok [6, 7].

2. Metode Penelitian

Alat dan Bahan

Alat-alat gelas, *Magnetic stirrer*, Lampu UV Philip TUV 15w G15T8 *Germicidal Lamp* (308643), Lampu *Tungsteen* Philip 15w, Neraca Digital (Ohaus PA214 Pioneer), Reaktor, Furnace (*Nabertherm*). TEOS (Tetraetilortosilikat), $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COOH})_2$, etanol, aquades, HNO_3 , $\text{CdSO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, fenol, 4-aminoantipirin, $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$, NH_3 .

Pembuatan Semikonduktor ZnO-SiO₂

Mensintesis ZnO-SiO₂ dengan TEOS dan $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ dengan pengadukan pada suhu kamar menghasilkan sol-gel kemudian dioven dan dikalsinasi.

Pelapisan pada Kaca TCO

Pelapisan pada kaca TCO menggunakan metode *Doctor Blade* menggunakan batang pengaduk. Kemudian dilakukan pemanasan dengan *furnace* pada suhu 150°C selama 2 jam.

Preparasi Larutan Kerja

Pembuatan Larutan fenol dan $\text{CdSO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ masing-masing 1000 ppm kemudian dilakukan pengenceran menjadi 30 ppm. Larutan sampel yang akan digunakan untuk fotokatalisis sebanyak 50 ml, merupakan campuran larutan fenol dan $\text{CdSO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ dengan perbandingan volume 1:1.

Penentuan Panjang Gelombang Maksimum

Ditentukan dengan mengukur besar absorbansi larutan sampel pada berbagai panjang gelombang dari 200 sampai 800 nm.

Fotokatalis Larutan Sampel

Proses fotokatalisis dilakukan di dalam reaktor fotokatalis dan dilakukan penyinaran dengan sinar UV-C dan *tungsteen* dalam waktu tertentu (3, 5, dan 7 jam).

Metode Analisis

Larutan fenol baik sebelum dan setelah fotokatalisis, dilakukan analisis secara kuantitatif meliputi penentuan nilai absorbansi pada pembentukan kompleks fenol dan 4-aminoantipirin menggunakan spektrofotometer UV-

Vis. Kadar Cd(II) dianalisis menggunakan Spektrofotometer Serapan Atom (SAA). Kemudian kedua larutan tersebut ditentukan persentase penurunan kadar fenol dan Cd(II).

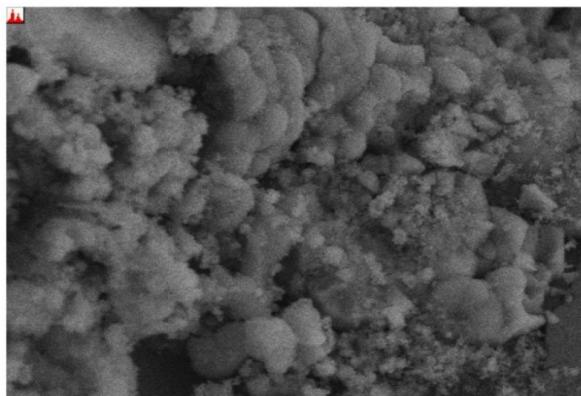
3. Hasil dan Pembahasan

Sintesis Semikonduktor ZnO-SiO₂

Sintesis fotokatalis semikonduktor ZnO-SiO₂ dengan metode sol-gel dilakukan dengan dua tahap, dimana tahap pertama pembuatan SiO₂ dan kemudian pembuatan semikonduktor ZnO. Pembuatan SiO₂ berasal dari Tetraetilortosilikat (TEOS) dengan pengadukan selama 1 jam pada suhu kamar dan kecepatan yang konstan memberikan warna larutan jernih. Sedangkan untuk menghasilkan seng oksida, berasal dari $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ yang ditambahkan pada larutan yang mengandung SiO₂. Setelah terbentuk ZnO dan SiO₂ berbentuk sol-gel. Sol-gel tersebut dioven dengan suhu 80°C selama 24 jam dan kemudian dikalsinasi pada suhu 550°C selama 3 jam sampai terbentuk serbuk putih.

Karakterisasi Fotokatalis ZnO-SiO₂

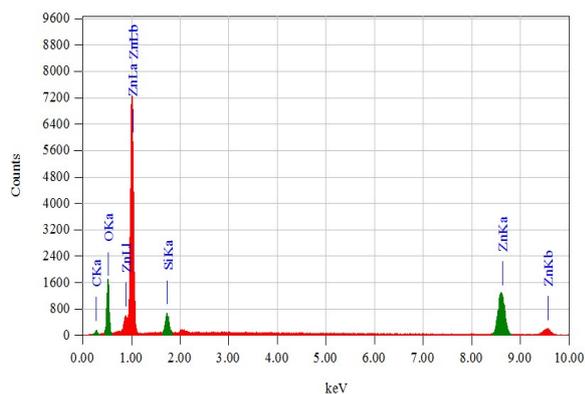
Karakterisasi menggunakan SEM-EDX digunakan untuk memperoleh gambaran permukaan atau fitur material dengan resolusi yang sangat tinggi hingga memperoleh suatu tampilan dari permukaan sampel yang kemudian dikomputasikan dengan software untuk menganalisis komponen materialnya baik dari kuantitatif maupun dari kualitatifnya.



Gambar 1. Foto SEM Fotokatalis ZnO-SiO₂

Dari hasil SEM didapatkan bentuk morfologi permukaan dari ZnO-SiO₂ berbentuk seperti granula, dimana terlihat jelas bahwa permukaan pada sampel tidak merata dan terdiri dari gumpalan-gumpalan (cluster), dimana ukuran butirnya cukup beragam dengan distribusi yang tidak merata pada permukaan sampel.

Berdasarkan hasil analisis EDS ini dapat diketahui komponen unsur yang terkandung dalam senyawa hasil sintesis yaitu unsur Zn, unsur Si, unsur O, dan unsur C.



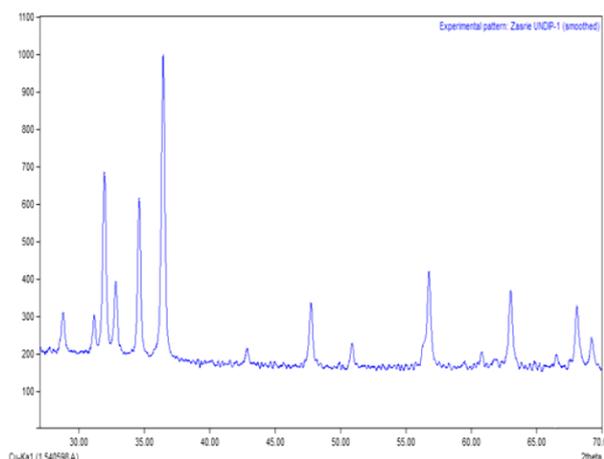
Gambar 2 Hasil Analisis dengan EDS

Tabel 1: Hasil EDS

Element	(keV)	Mass%	Atom%
C K	0.277	10.84	21.98
O K	0.525	36.99	56.34
Si K	1.739	4.51	3.91
Zn K	8.630	47.66	17.77
Total		100.00	

Karakterisasi semikonduktor ZnO-SiO₂ dengan XRD digunakan untuk mengidentifikasi fasa kristalin dalam material dengan cara menentukan parameter struktur kisi serta untuk mendapatkan ukuran partikel. Pengukuran XRD ini menggunakan tabung anoda Cu ($\lambda=0,154184$ nm).

Dari pola difraksi, ukuran kristal dapat dihitung menggunakan persamaan *Debye-Scherrer*: $x = \frac{57,3^\circ \times k \times \lambda}{\beta \times \cos \theta}$, dimana ukuran kristal sampel diperoleh dari setengah lebar puncak maksimum dari XRD dengan persamaan *Scherrer* diperoleh ukuran kristal yang berukuran nanopartikel sebesar 27,74 nm berbentuk *wurtzite* (hexagonal).

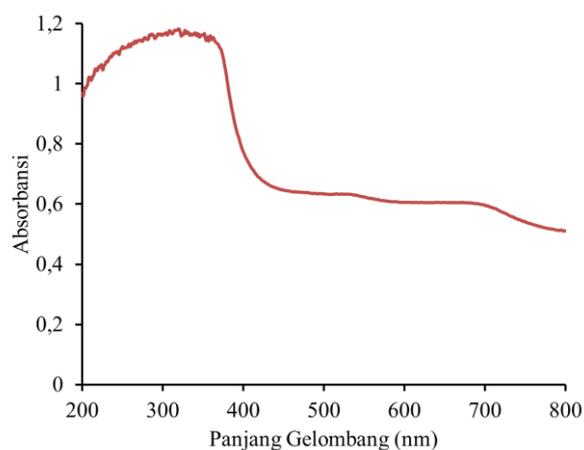


Gambar 3. Difraktogram ZnO-SiO₂

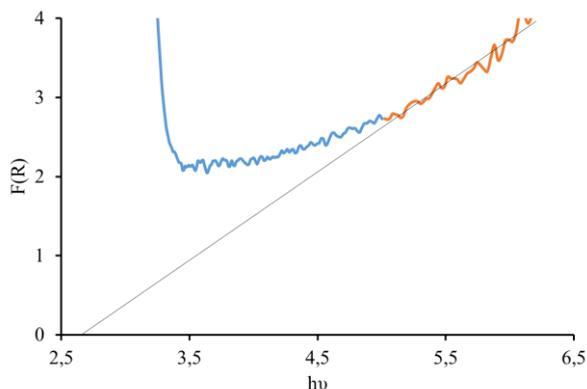
Berdasarkan hasil difraktogram di atas, dapat dilihat bahwa ZnO-SiO₂ hasil sintesis menghasilkan *peak* untuk ZnO yaitu pada 31,97°, 34,63°, 36,46°, 47,77°, 56,80°, 63,06°, 68,12°, dan 69,26°. Untuk *peak* SiO₂ yaitu pada 28,82°, 32,84°, dan 42,89°.

Karakterisasi semikonduktor ZnO-SiO₂ dengan DRS UV-Vis dilakukan untuk menentukan besarnya *energy gap* yang dihasilkan oleh semikonduktor yang telah disintesis. *Energy gap* merupakan energi celah antara pita valensi yang penuh elektron dengan pita konduksi yang kosong elektron. Harga *energy gap* pada semikonduktor sangat penting untuk pengaruh terhadap kinerja semikonduktor dalam mengalirkan elektron dan *hole*.

Hasil karakterisasi DRS UV-Vis semikonduktor ZnO-SiO₂ berdasarkan nilai absorbansi:



Gambar 4. Grafik Hasil analisis DRS UV-Vis



Gambar 5. Grafik besarnya *energy gap* dengan pers. *Kubelka-Munk*

Dari data analisis DRS UV-Vis didapatkan plot dengan panjang gelombang 482,9 nm. Berdasarkan persamaan Kubelka-Munk didapatkan nilai band gap dari hasil sintesis ZnO-SiO₂ sebesar 2,56 eV.

Pelapisan Fotokatalis ZnO-SiO₂ Pada Kaca TCO

Pembuatan lapisan tipis semikonduktor ZnO-SiO₂ dilakukan setelah pensintesisan ZnO-SiO₂ yang berupa serbuk ditempelkan pada kaca *Transparent Conductive Oxide (TCO)* dengan metode *Doctor blade*. Pada penempelan ini digunakan *Polyvinil alcohol (PVA)* untuk membantu menempelnya serbuk semikonduktor ZnO-SiO₂ pada kaca TCO. Kaca TCO yang digunakan, terlebih dahulu dicuci dengan menggunakan aseton dan aquades. Pelapisan pada kaca TCO ini dilakukan dengan setipis dan serata mungkin agar dihasilkan lapisan yang memiliki

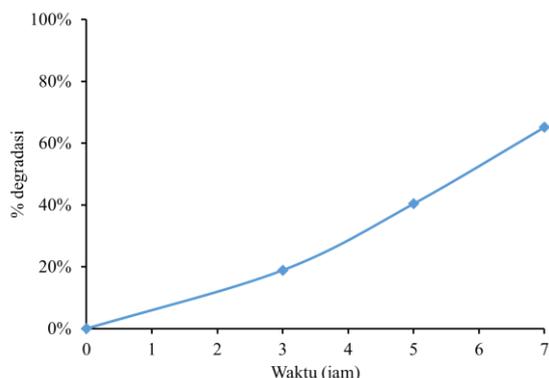
permukaan yang baik. Kaca TCO yang telah dilapisi pasta ZnO-SiO₂ dikalsinasi pada suhu 150°C (dengan kenaikan suhu secara bertahap) selama 2 jam.

Aplikasi Fotokatalis ZnO-SiO₂

Aplikasi lapis tipis semikonduktor ZnO-SiO₂ ini dilakukan dengan fotokatalis untuk pendegradasian limbah fenol dan penurunan kadar logam Cd(II) dengan variasi waktu kerja.

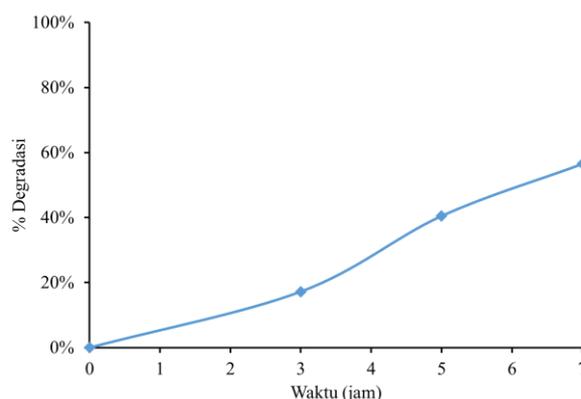
Pendegradasian senyawa fenol dengan reaksi fotokatalis memerlukan komponen utama yang penting yaitu sumber cahaya, senyawa target, oksigen, dan fotokatalis. Pada penelitian ini digunakan dua lampu yaitu lampu UV-C dan tungsten dengan masing-masing menggunakan 15 watt. Fotodegradasi fenol dilakukan dengan bantuan sinar UV dan visibel, pengadukan dilakukan agar sinar yang diberikan dapat mengenai semua bagian fotokatalis secara merata dan memberi kesempatan pada katalis untuk bersinggungan dengan senyawa fenol. Penyinaran dengan sinar UV dilakukan dengan variasi waktu 3, 5, 7 jam untuk mengetahui aktivitas fotokatalitiknya dan mengetahui waktu optimumnya. Persentase degradasi fenol dengan sinar UV.

Sedangkan untuk daerah visibel didapatkan besarnya prosentase degradasi 65,73 %. Berdasarkan hasil tersebut, degradasi dengan menggunakan sinar visibel memiliki hasil yang lebih besar dibanding dengan menggunakan sinar UV. Hal ini berkaitan dengan *energy gap* yang dimiliki oleh fotokatalis ZnO-SiO₂.



Gambar 6. Grafik Persentase degradasi fenol dengan variasi waktu

Reduksi logam Cd ini terjadi secara simultan dengan adanya senyawa organik fenol pada variasi waktu. Mekanisme fotoreduksi ion Cd²⁺ dengan fotokatalis ZnO-SiO₂ yang dikenai sumber sinar UV atau visibel akan menghasilkan pasangan elektron (e⁻) dan hole (h⁺) yang bermuatan positif, dengan adanya elektron pada permukaan katalis maka ion Cd²⁺ yang teradsorpsi pada permukaan ZnO-SiO₂ akan mengalami reduksi menjadi logam Cd.



Gambar 7. Grafik Persentase Reduksi Logam Cd dengan variasi waktu

Reduksi kadar logam Cd menggunakan sinar UV-C 15 watt diukur absorbansi kadar logam Cd dengan menggunakan Spektrofotometer Serapan Atom (SSA). Berdasarkan grafik 4 terlihat bahwa peningkatan waktu reaksi menyebabkan bertambahnya jumlah Cd(II) yang tereduksi dan memberikan waktu optimum pada jam ke-7 dengan besar persentase degradasi logam 56,49%. Sedangkan untuk daerah visibel persentase penurunan kadar sebesar 48,64%. Pada kondisi penyinaran dengan lampu UV aktifitas reduksi Cd²⁺ lebih tinggi dibandingkan dengan lampu visibel, hal ini terjadi karena intensitas sinar UV lebih tinggi dibanding pada lampu visibel. Pada hal ini, logam Cd memiliki energi potensial negatif, sehingga dibutuhkan energi yang besar untuk mereduksi logam Cd.

Mekanisme dasar fotokatalitik degradasi fenol dan reduksi logam Cd terjadi adanya penyinaran dengan lampu UV atau visibel. Fotokatalis semikonduktor akan mengabsorpsi foton apabila energi sinar $h\nu$ sama dengan gap energi atau lebih besar dari gap energi. Maka elektron pada pita valensi ($h\nu^+$) akan tereksitasi ke pita konduksi dari ZnO-SiO₂ yang bersifat semikonduktor. Lubang yang terdapat pada pita valensi inilah yang akan menghasilkan hidroksi radikal yang akan mengoksidasi ikatan dari air, sehingga elektron akan dipindahkan dari O₂ pada permukaan fotokatalis sehingga akan dihasilkan superoksida (O₂⁻). Elektron ini juga digunakan untuk mereduksi logam Cd(II). Hidroksi radikal adalah agen pengoksidasi yang digunakan untuk mengoksidasi fenol menjadi hydroquinone, resorcinol, cathecol dan oksidasi lebih lanjut akan membentuk produk-produk mineralisasi seperti: CO₂ dan H₂O. Radikal hidroksil merupakan agen pengoksidasi kuat, memiliki potensial oksidasi yang cukup besar, yaitu 2,8 eV. *Hole* pada pita valensi dinetralkan muatannya oleh spesies reduktor.

4. Kesimpulan

Dari hasil karakterisasi dengan SEM-EDS dapat diketahui morfologi dari fotokatalis yang terbentuk tidak merata dan berbentuk granula. hasil karakterisasi XRD, terbukti bahwa sudah terbentuk komposit ZnO-SiO₂ yang berbentuk *wurzite* hexagonal dengan ukuran kristal sebesar 27,73 nm. hasil karakterisasi DRS UV-Vis dapat diketahui besarnya *energy gap* dari fotokatalis ZnO-SiO₂ sebesar 2,56 eV. Fotokatalis semikonduktor ZnO-SiO₂

selama 7 jam mampu mendegradasi fenol sebesar 65,73% dan mereduksi logam Cd sebesar 48,64% secara simultan pada daerah visible.

5. Daftar Pustaka

- [1] L. A. Rocha, M. T. Craig, B. W. Bowen, Phylogeography and the conservation of coral reef fishes, *Coral Reefs*, 26, 3, (2007) 501-512 <http://dx.doi.org/10.1007/s00338-007-0261-7>
- [2] A. Singhal, S. N. Achary, A. K. Tyagi, P. K. Manna, S. M. Yusuf, Colloidal Fe-doped ZnO nanocrystals: Facile low temperature synthesis, characterization and properties, *Materials Science and Engineering: B*, 153, 1, (2008) 47-52 <http://dx.doi.org/10.1016/j.mseb.2008.09.030>
- [3] Wenzhong Shen, Zhijie Li, Hui Wang, Yihong Liu, Qingjie Guo, Yuanli Zhang, Photocatalytic degradation for methylene blue using zinc oxide prepared by codeposition and sol-gel methods, *Journal of Hazardous Materials*, 152, 1, (2008) 172-175 <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.06.082>
- [4] 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
- [5] S. Qourzal, N. Barka, M. Tamimi, A. Assabbane, A. Nounah, A. Ihlal, Y. Ait-Ichou, Sol-gel synthesis of TiO₂-SiO₂ photocatalyst for β -naphthol photodegradation, *Materials Science and Engineering: C*, 29, 5, (2009) 1616-1620 <http://dx.doi.org/10.1016/j.msec.2008.12.024>
- [6] Radhiyah Abd Aziz, Iis Sopyan, Synthesis of TiO₂ powder and thin film photocatalysts by sol-gel method, *Indian Journal of Chemistry - Section A*, Vol. 48A, 7, (2009)
- [7] Siti Fatimah, Abdul Haris, Pengaruh Dopan Zink Oksida pada TiO₂ terhadap Penurunan Kadar Limbah Fenol dan Cr (VI) secara Simultan dengan Metode Fotokatalisis, *Jurnal Kimia Sains dan Aplikasi*, 17, 3, (2014) 86-89