

**PENGARUH SUHU SOL-GEL DAN PELARUT POLYETILEN GLYCOL (PEG)
PADA AKTIVITAS FOTOKATALIS ZnO-TiO₂ SEBAGAI PENDEGRADASI
LIMBAH CAIR PEWARNA TEKSTIL**

**(THE EFFECT OF SOL-GEL TEMPERATURE AND SOLVENT POLYETILEN
GLYCOL (PEG) IN ZnO- TiO₂ PHOTOCATALYST ACTIVITY AS DEGRADER
OF TEXTILE DYEING LIQUID WASTE)**

Tanti Haryati^{*}, Novita Andarini, Siti Mardhiyah

Jurusan Kimia, FMIPA, Universtas Jember
Jl. Kalimantan 37 Kampus Tegalboto Jember 68121 Telp. (0331)334293
Fax. (0331)330225

*email: tanti_chems@yahoo.com

Received 08 January 2014, Accepted 20 February 2014, Published 01 September 2014

ABSTRAK

Penggunaan serbuk TiO₂ sebagai fotokatalis memiliki beberapa kelemahan, yaitu sulit diregenerasi, adanya turbulensi dan adsorpsi rendah. Kelemahan TiO₂ serbuk ini dapat diatasi dengan membuat fotokatalis ZnO-TiO₂ sebagai suatu komposit. Penelitian ini bertujuan untuk mengetahui pengaruh variasi komposisi pelarut PEG dan suhu sintesis terhadap kualitas dan aktivitas fotokatalis ZnO-TiO₂ yang dibuat dengan metode sol-gel. Aktivitas fotokatalis ZnO-TiO₂ diujikan pada zat warna Procion Red MX-8B yang disinari UV selama 24 jam. Larutan hasil uji aktivitas selanjutnya ditentukan konsentrasi akhirnya dengan spektrofotometer UV-Vis. Sedangkan pengaruh suhu sol gel terhadap struktur kristal dipelajari dengan XRD. Hasil penelitian menunjukkan bahwa aktivitas fotokatalis ZnO-TiO₂ terbaik terdapat pada jenis PEG 1500 dengan perbandingan mol 1:4 dan suhu sol-gel 70 °C yaitu sebesar 3,561 x 10⁻⁷ mg/cm²s dengan persen degradasi sebesar 55,375 %. Sedangkan suhu sol gel sebesar 90 °C menunjukkan kristanilitas fotokatalis ZnO-TiO₂ paling baik.

Kata kunci: fotokatalis ZnO-TiO₂, *procion RedMX-8B*, spektrofotometer UV-Vis

ABSTRACT

The use of TiO₂ powder as photocatalyst still provides some disadvantages such as the difficulties in regenerate ion, the low adsorption and turbulence. These problems can be overcome by providing the photocatalyst as a composite of ZnO-TiO₂. This research aims to investigate the effect of composition of solvent and temperature of synthesis on the quality and photocatalytic activity of ZnO-TiO₂ which was prepared by sol-gel method. The photocatalytic activity was determined by applying the composite in degradation of Procion Red MX-8B under irradiation of UV light for 24 hours. The procion red concentration after degradation was determined by UV-Vis spectrophotometer. Meanwhile the effect of synthesis temperature on crystal structure of composite was studied by XRD. The results show that the composite which was prepared by PEG 1500 at 1:4 of moles ratio

and at 70 °C of synthesis temperature has highest degradation percentage, i.e. 55.375 % and photocatalytic activity of 3.561×10^{-7} mg/cm²s.

Keywords: photocatalyst ZnO-TiO₂, Procion Red MX-8B, UV-Vis spectrophotometer

PENDAHULUAN

Limbah cair yang dihasilkan oleh industri tekstil mengandung berbagai zat pewarna yang berbahaya bagi lingkungan. Metode fotokatalisis berbasis TiO₂ diyakini dapat mendegradasi limbah pewarna tekstil secara cepat, murah dan memberi hasil yang maksimal. Metode fotokatalisis TiO₂ memiliki beberapa kelemahan diantaranya, penggunaan TiO₂ dalam bentuk serbuk tidak efisien karena serbuk TiO₂ yang telah terdispersi dalam zat warna sulit untuk diregenerasi atau perlu pemisahan yang cukup rumit, aktivitas katalitik yang dimiliki TiO₂ dalam mendegradasi limbah zat pewarna akan menurun apabila konsentrasi dari zat warna dan konsentrasi TiO₂ tinggi, adanya peristiwa rekombinan yang tidak dapat dicegah serta daya adsorpsi yang rendah, sehingga proses fotodegradasi yang terjadi dipermukaan fotokatalis TiO₂ tidak dapat bekerja secara maksimal.

Kelemahan TiO₂ serbuk tersebut dapat diperbaiki dengan menggunakan perpaduan antara TiO₂ dengan suatu oksida lain sebagai suatu komposit. Salah satu oksida yang banyak digunakan sebagai komposit adalah ZnO karena sama-sama semikonduktor yang memiliki penyerapan optik di daerah ultraviolet dengan energi gapnya hampir sama dengan TiO₂. Selain itu, ZnO memiliki mekanisme degradasi yang mirip TiO₂ (Tian, 2009). Penggunaan ZnO ini diharapkan mampu menghambat proses rekombinan pada fotokatalis TiO₂ menjadi berkurang, sehingga dapat meningkatkan aktivitas dari TiO₂ serbuk dalam mendegradasi pewarna. Seperti Ding *et al.*, Jiang *et al.*, dan Serpone *et al.*, dalam jurnal Simin *et al.* (2009) melaporkan bahwa komposit ZnO-TiO₂ memiliki aktivitas lebih baik dari TiO₂ di fotodegradasi pewarna *methyl orange*.

Fotokatalis ZnO-TiO₂ dalam bentuk komposit ini dibuat dengan metode sol-gel. Beberapa faktor yang berpengaruh pada proses sol-gel diantaranya, jenis pelarut, konsentrasi dan suhu pemanasan. Semakin besar berat molekul yang dimiliki oleh PEG akan mempengaruhi permukaan lapistipis karena PEG merupakan polimer yang mampu mengikat logam sehingga semakin panjang rantai polimernya, maka semakin besar pengaruh fisik yang dihasilkan (Sinly, 2008). Peningkatan temperatur sol-gel dapat mengakibatkan antar partikel koloid saling beragregasi, sehingga ukuran partikel kristal yang dihasilkan pada lapis tipis semakin besar (Fuspitasari, 2009). Pembuatan fotokatalis

ZnO-TiO₂ diharapkan mampu mendegradasi limbah cair pewarna tekstil secara efektif, dan sederhana. Fotokatalis ZnO-TiO₂ yang mempunyai aktivitas terbaik ditentukan struktur kristalnya dengan uji *X-Ray Diffraction* berdasarkan variasi suhu sol-gel.

Tujuan dari penelitian ini adalah mengetahui pengaruh komposisi dan jenis pelarut serta suhu sol-gel terhadap kualitas fotokatalis ZnO-TiO₂, mengetahui pengaruh komposisi dan jenis pelarut serta suhu sol-gel terhadap aktivitas fotokatalis ZnO-TiO₂ dalam mendegradasi limbah cair pewarna tekstil, mengetahui pengaruh variasi suhu sol-gel terhadap struktur kristal fotokatalis ZnO-TiO₂.

METODE PENELITIAN

Bahan yang digunakan dalam penelitian ini antara lain: Polietilen glikol (PEG) dengan berat molekul 1500 (g/mol) Merk Schuchardt ; 6000 (g/mol) Merck Schuchardt; dan 10000 (g/mol) Merck Schuchardt, etanol Merck kGaA, etanolamin Merck kGaA, Zn(CH₃COO)₂.2H₂O Merck kGaA, TiO₂ anatase Merck kGaA, larutan pewarna Red MX-8B, aquades.

Prosedur penelitian

Preparasi ZnO-TiO₂ sol-gel

Pembuatan sol ZnO dilakukan dengan menimbang sebanyak 0,220 gram Zn(CH₃COO)₂.2H₂O dimasukkan dalam gelas beaker, kemudian ditambah 3 ml etanol, dipanaskan pada suhu 70 °C. Setelah itu, ditambah tetes per tetes (0,2 mL air + 0,6 mL etanolamin + 3 mL etanol) dan diaduk selama 2 jam hingga terbentuk sol ZnO.

Pembuatan sol TiO₂ dilakukan dengan menimbang sebanyak 0,080 gram TiO₂ dimasukkan kedalam gelas beaker, kemudian ditambah 0,176 gram PEG 1500 (komposisi PEG sesuai tabel 1 dengan perbandingan mol 1:2, 1:4 dan 1:6) dan 3 mL etanol. Selanjutnya, diaduk sampai larut dan homogen, sehingga didapatkan TiO₂ sol. Sol ZnO dengan sol TiO₂, selanjutnya dicampur langsung, kemudian dipanaskan pada suhu 70, 80, dan 90 °C selama 1 jam sampai larutan jernih dan homogen hingga terbentuk ZnO-TiO₂ sol. Dilakukan pengulangan dengan menggunakan PEG 6000 dan PEG 10000.

ZnO-TiO₂ sol yang terbentuk dilapiskan pada lempengan kaca berukuran 4 cm x 4 cm dengan 1 kali pelapisan, setelah itu dioven pada suhu 100 °C, kemudian didinginkan pada temperatur ruang. Lapis tipis selanjutnya dikalsinasi dalam tanur pada temperatur 400 °C selama 1 jam. Setelah itu didiamkan selama 24 jam pada temperatur ruang, sehingga didapatkan fotokatalis ZnO-TiO₂.

Tabel 1. Perbandingan mol (Zn(CH₃COO)₂.2H₂O-TiO₂) : PEG

Zn(CH ₃ COOH) ₂ .2H ₂ O-	PEG 1500			PEG 6000			PEG 10000		
TiO ₂ (1 :1)	1:2	1:4	1:6	1:2	1:4	1:6	1:2	1:4	1:6

Uji Aktivitas Fotokatalis ZnO-TiO₂

Larutan pewarna Pricion Red MX-8B diukur dengan spektrofotometer UV-Vis pada panjang gelombang 400-600 nm dan dibuat spektra absorpsinya. Kurva kalibrasi dibuat dengan serangkaian konsentrasi larutan, yaitu 10, 20, 30, 40 dan 50 ppm.

Aktivitas fotokatalis ditentukan dengan mendegradasi larutan pewarna. Pewarna Pricion Red MX-8B dengan konsentrasi 50 ppm ditambah dengan fotokatalis dan disinari dengan lampu UV (Philips, 8 watt, polikromatis) selama 24 jam selanjutnya larutan diukur absorbansinya pada panjang gelombang maksimum dan dibuat spektranya pada panjang gelombang 400-600 nm.

Karakterisasi XRD

Untuk melihat pengaruh suhu sintesis terhadap struktur kristal lapis tipis ZnO-TiO₂ dianalisis dengan XRD pada 2θ 10° sampai 90°. Lapis tipis ZnO-TiO₂ yang memiliki aktivitas tertinggi dengan variasi suhu 70, 80 dan 90°C

PEMBAHASAN**Kualitas Fotokatalis ZnO-TiO₂**

Sintesis ZnO-TiO₂ diawali dengan pembuatan sol ZnO dan sol TiO₂. Sintesis sol ZnO menggunakan Zn(CH₃COO)₂.2H₂O sebagai prekursor. Prekursor tersebut dilarutkan dalam etanol dan dipanaskan, sehingga akan terbentuk Zn²⁺. Pemanasan terus berlanjut, kemudian ditambahkan campuran aquades, etanolamin dan etanol yang akan mengalami reaksi hidrolisis dan kondensasi pada proses polimerisasi dengan temperatur 70 °C untuk menghasilkan sol.

Etanolamin mengkondisikan larutan menjadi basa dan etanol absolut 99,99 % digunakan sebagai pelarut agar lebih mudah bereaksi untuk membentuk prekursor polimer dengan tingkat polimerisasi yang lebih tinggi, sehingga dapat mengkonversi sol menjadi gel yaitu menjadi hidroksida seng kation Zn²⁺ dan anion OH⁻ menurut reaksi dan diikuti dengan polimerisasi yang kompleks hidroksil untuk membentuk "Zn-O-Zn" dan akhirnya berubah menjadi ZnO (Rani *et al.*, 2008).

Sol TiO₂ dibuat dari TiO₂ anatase yang sudah jadi, sehingga TiO₂ hanya dilarutkan

dalam *polyetilen glycol* (PEG) dan etanol yang dihomogenasi selama 1 jam. Proses pelapisan tersebut terjadi inversi fasa yaitu suatu proses dimana polimer berubah dari bentuk larutan menjadi padatan. Selama proses tersebut reaksi kondensasi masih berlangsung dan terjadi pelepasan H₂O dan etanol.

Lapis tipis fotokatalis ZnO-TiO₂ selanjutnya dipanaskan pada oven dengan temperatur 100°C. Tujuan pemanasan adalah agar gel benar-benar kering dan tidak ada lagi sisa air dan etanol. Setelah itu, dilakukan kalsinasi pada temperatur 400°C yang berfungsi untuk menghilangkan PEG. Setelah dikalsinasi, PEG akan hilang dan meninggalkan *spot* (noda) berupa pori pada permukaan lapis tipis sesuai dengan berat molekulnya. Semakin besar berat molekul PEG (PEG 1500, PEG 6000 dan PEG 10000), maka *spot* (pori) yang ditinggalkan juga semakin besar.

Aktivitas fotokatalis ZnO-TiO₂

Aktivitas fotokatalis ZnO-TiO₂ diujikan pada zat warna procion red MX-8B dengan konsentrasi sebesar 50 ppm. Penggunaan zat warna ini dipilih karena bentuk strukturnya yang kompleks dan memiliki ikatan -N=N-, sehingga pada reaksi fotokatalitik dengan menggunakan TiO₂, akan dioksidasi menjadi CO₂ dan H₂O, sehingga pewarna ini dipandang cukup mewakili penggunaan zat warna pada industri tekstil. Pengujian aktivitas material fotokatalis dilakukan dengan menggunakan 5 keping fotokatalis kedalam 100 mL zat warna yang disinari UV selama 24 jam. Larutan yang telah diuji, kemudian diukur absorbansinya dengan panjang gelombang 540 nm. Pemilihan panjang gelombang 540 nm didasarkan pada spektra UV-vis zat warna sebelum maupun setelah diperlakukan dengan fotokatalis ZnO-TiO₂ yang bertujuan untuk mengetahui ada tidaknya senyawa baru yang terbentuk.

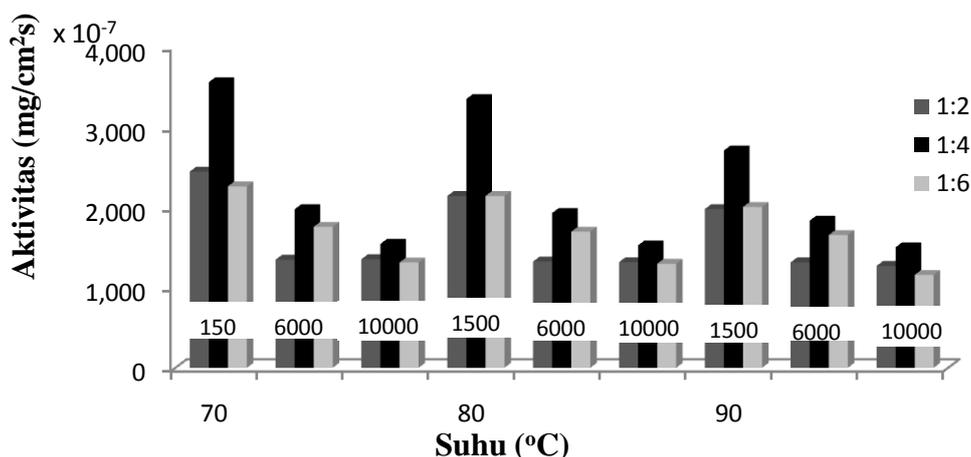
Aktivitas fotokatalis menunjukkan besarnya zat yang terdegradasi per luas permukaan fotokatalis per satuan waktu. Dalam proses fotokatalisis, terdapat dua faktor penting yaitu sinar ultraviolet sebagai sumber cahaya dan TiO₂ sebagai materi fotokatalis. Jika salah satu tidak ada, maka reaksi fotokatalitik tidak dapat berjalan. Hal ini telah dibuktikan melalui penelitian yang dilakukan oleh Astuti (2008). Material fotokatalis yang teraktifkan berada di bagian permukaan karena yang terkena sinar UV hanya di bagian permukaan saja.

Proses fotodegradasi pada Procion Red MX-8B menggunakan fotokatalis ZnO-TiO₂ terjadi melalui proses adsorpsi zat warna ke permukaan partikel fotokatalis yang secara simultan disertai dengan proses oksidasi fotokatalitik terhadap zat warna. Proses fotokatalis menghasilkan sebuah pasangan *hole* dan elektron yang bereaksi dengan

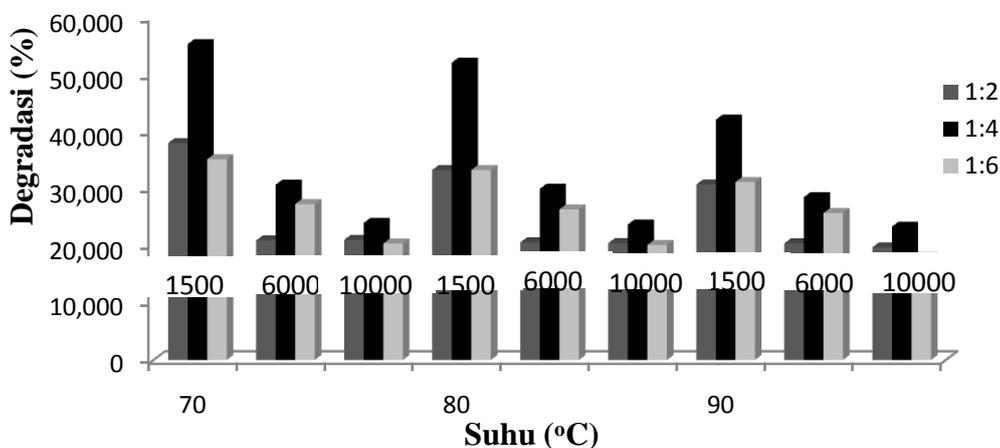
pengabsorb untuk menghasilkan radikal. Radikal ini merupakan bahan pengoksidasi yang kuat dan akan mengoksidasi kontaminan organik menjadi CO_2 dan H_2O .

Ketika fotokatalis dikenai sinar UV dengan energi yang sesuai menyebabkan fotokatalis TiO_2 teraktifkan membentuk radikal hidroksil (OH) dan superoksida (O_2^-) yang mampu mengoksidasi zat warna, dalam hal ini Procion Red MX-8B, menghasilkan CO_2 dan H_2O serta asam-asam mineral lainnya. Radikal ini akan terbentuk terus-menerus selama fotokatalis dikenai radiasi sinar UV. Berikut reaksi proses fotokatalis yang mengoksidasi senyawa- senyawa organik

Reaksi tersebut juga terjadi pada semikonduktor ZnO. ZnO pada proses degradasi dengan menggunakan fotokatalis ZnO- TiO_2 akan mampu menghambat elektron yang ada di pita konduksi agar tidak mengalami rekombinan dengan *hole* positif dengan melepaskan panas, sehingga proses degradasi zat warna Procion Red MX-8B dapat bekerja secara maksimal. Aktivitas fotokatalis yang dihasilkan ditunjukkan pada Gambar 1 berikut:



Gambar 1. Aktivitas fotokatalis ZnO-TiO₂ sebagai fungsi suhu sintesis pada berbagai jenis pelarut PEG (1500, 6000 dan 10000) dan pada berbagai komposisi.



Gambar 2. Degradasi fotokatalis ZnO-TiO₂ sebagai fungsi suhu sintesis pada berbagai jenis pelarut PEG (1500, 6000 dan 10000) dan pada berbagai komposisi.

Gambar 1 dan Gambar 2 menunjukkan aktivitas dan persen degradasi fotokatalis ZnO-TiO₂ terbaik terdapat pada komposisi dengan perbandingan mol 1:4. Aktivitas fotokatalis terbaik terdapat pada PEG 1500 komposisi 1: 4 dengan suhu 70°C. Hal ini karena larutan ketika sintesis lebih homogen (larutan terdispersi sempurna) dibandingkan dengan komposisi 1:2 dan 1:6, sehingga pada komposisi 1:4 memungkinkan pembentukan sol ZnO-TiO₂ semakin banyak. Semakin banyak sol ZnO-TiO₂ yang terbentuk, maka akan mempengaruhi jumlah ZnO-TiO₂ yang ada dipermukaan semakin bertambah, sehingga jumlah *hole* dan elektron yang dihasilkan oleh TiO₂ yang teraktifkan dengan sinar UV juga akan semakin banyak. Semakin banyak jumlah *hole* dan elektron yang dihasilkan, maka *hole* dan elektron yang kontak dengan pewarna juga semakin banyak. Hal ini mengakibatkan aktivitas degradasi zat warna dapat berlangsung baik.

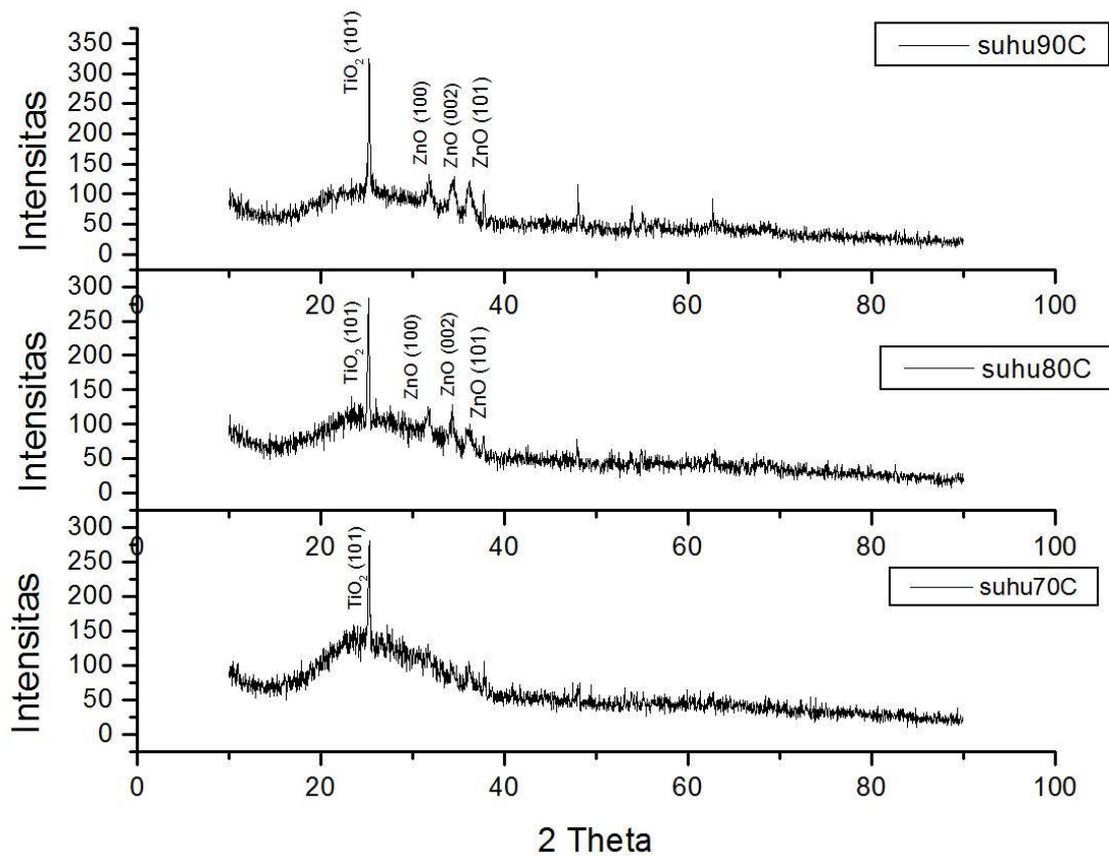
Variasi berat molekul PEG 1500, PEG 6000 dan PEG 10000 menunjukkan bahwa semakin besar berat molekul PEG, maka aktivitas yang dihasilkan semakin menurun. Hal ini karena semakin besar berat molekul PEG, *spot* (pori) yang dihasilkan semakin besar sesuai dengan berat molekulnya. Semakin besar *spot* atau pori yang ditinggalkan, maka zat warna yang teradsorpsi hanya sebagian kecil karena sebagian besar dari zat warna terlewat pada permukaan fotokatalis, sehingga aktivitas fotokatalis yang dihasilkan semakin menurun.

Peningkatan temperatur sol-gel pada suhu 70, 80 dan 90 °C menyebabkan aktivitas fotokatalis menurun. Hal ini karena kenaikan suhu sol-gel pada suhu 70, 80 dan 90 °C menyebabkan partikel-partikel koloid yang terbentuk pada proses sintesis saling beragregasi, sehingga akan diperoleh ukuran partikel kristal yang semakin besar. Semakin besar ukuran kristal yang diperoleh, maka menyebabkan luas permukaan partikel semakin kecil, sehingga kemampuan degradasi pada permukaan fotokatalis TiO₂ semakin berkurang dan menyebabkan aktivitasnya menurun.

Struktur Fotokatalis ZnO-TiO₂

Struktur fotokatalis ZnO-TiO₂ ditentukan dengan memilih aktivitas fotokatalis yang paling tinggi. Aktivitas fotokatalis paling tinggi terdapat pada fotokatalis ZnO-TiO₂ yang menggunakan PEG 1500 dengan perbandingan 1 : 4, sehingga dilakukan uji XRD berdasarkan variasi suhu.

Hasil uji difraksi sinar-X pada fotokatalis ZnO-TiO₂ menunjukkan bahwa titanium yang digunakan adalah polikristal dengan struktur anatase sintetis. Difraktogram dari fotokatalis ZnO-TiO₂ berbagai variasi suhu sol-gel dengan menggunakan XRD diperlihatkan pada Gambar 3.



Gambar 3. Difraktogram fotokatalis ZnO-TiO₂ pada berbagai variasi suhu sol-gel.

Data difraktogram (ZnO-TiO₂) PEG 1500 1:4 pada Gambar 3 diketahui bahwa pada suhu 70 °C menunjukkan adanya TiO₂ yaitu pada $2\theta = 25,2548$ dan $37,7896$, ZnO yang ditunjukkan pada $2\theta = 47,9319$. Difraktogram pada suhu 80 °C menunjukkan adanya TiO₂ yaitu pada $2\theta = 25,1751$ dan $37,6822$, ZnO yang ditunjukkan pada $2\theta = 31,6380$; $34,2737$; $36,1061$ dan $47,9561$. Difraktogram pada suhu 90 °C menunjukkan adanya TiO₂ yaitu pada $2\theta = 25,2784$; $37,7572$; $48,0316$; $53,9282$; $55,0661$ dan $62,7538$, ZnO yang ditunjukkan pada $2\theta = 31,7648$; $34,3763$ dan $36,1639$.

Struktur ZnO-TiO₂ berdasarkan variasi suhu sol-gel (70, 80 dan 90°C) pada Gambar 3 menunjukkan bahwa semakin besar suhu sol-gel, maka kristalinitas ZnO- TiO₂ semakin meningkat. Hal ini karena peningkatan temperatur sol-gel menyebabkan energi termal yang dihasilkan semakin besar, sehingga kemampuan untuk membentuk kristal semakin baik.

KESIMPULAN

Aktivitas fotokatalis ZnO-TiO₂ terbaik terdapat pada komposisi 1:4 dengan PEG

1500 dan suhu 70 °C yaitu sebesar $3,561 \times 10^{-7}$ mg/cm²s dengan persen degradasi sebesar 55,375 %. Peningkatan suhu sol-gel pada suhu 70, 80 dan 90 °C menyebabkan peningkatan intensitas dari bidang-bidang hkl ZnO-TiO₂

DAFTAR PUSTAKA

- Astuti, D., 2008, *Aktivitas Fotokatalitik Titanium Dioksida (TiO₂) untuk Degradasi Bahan Pewarna Tekstil Jenis Procion RedMX-8B*, Skripsi, Universitas Jember, Jember.
- Fuspitasari, ED., 2009, Sintesis dan Karakterisasi Nanopartikel Zinc Oxide (ZnO) dengan menggunakan Metode Sol-Gel berdasarkan Variasi Suhu, *Journal of Airlangga*, University Library, Surabaya.
- Nolan, NT., 2010, Sol-Gel Synthesis and Characterisation of Novel Metal Oxide Nanomaterials for Photocatalytic Applications, *Thesis*, Dublin Institute of Technology.
- Rani, S., Suri P., Shishodia, P.K., and Mehra, R.M., 2008, Synthesis Of Nanocrystalline Powder Via Sol-Gel Route For Dye-Sensitized Solar Cells, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 92, pp. 1639-1645, DOI: [10.1016/j.solmat.2008.07.015](https://doi.org/10.1016/j.solmat.2008.07.015).
- Darzi, SJ., and Mahjoub, A.R., 2009, Investigation of Phase Transformation And Photochataytic Properties of Sol-Gel Prepared Nanostructured ZnO/TiO₂ Composites, *Jurnal of Alloys and Compunds*, vol.486, pp. 805-808, DOI: [10:1016/j.jall.com.2009.07.071](https://doi.org/10.1016/j.jall.com.2009.07.071).
- Sinly, E.P., 2008, Mengenal Polimer Cerdas (Smart Polymer), *Situs Kimia Indonesia*, www.chem-is-try.com.
- Tian, J., Chen, L., Yin, Y., Wang, Xin., Dai, J., Zhu, Z., Liu, X., and Wu, P., 2009, Photocatalyst of TiO₂/ZnO Nano Composite Film: Preparation, Characterization, And Photodegradation Activity Of Methyl Orange, *Surface and Coatings Technology*, vol. 204, pp. 205-214, DOI: [10.1016/j.surfcoat.2009.07.008](https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2009.07.008).