

Komposit ZnO-CuO Hasil Sintesis dengan Metode Elektrokimia sebagai Katalis Fotodegradasi *Methyl Orange*

Adrian Nur^{1,a,*}, Anis Yuliana Kusumaningrum¹, Danang Bayu Prananda² dan Tutut Ayu Kinasih²

¹ Program Studi Sarjana Teknik Kimia Fakultas Teknik Universitas Sebelas Maret

² Program Studi Diploma III Teknik Kimia Sekolah Vokasi Universitas Sebelas Maret

E-mail: ^aadriannur@staff.uns.ac.id (*Corresponding author)

Abstrak. Metal oxide semiconductors are one type of nanocomposites used for microelectronic circuits, piezoelectric devices, fuel cells, sensors, catalysts, surface coatings to prevent corrosion, and solar cells. ZnO-CuO is a type of metal oxide semiconductor composite. The combination of these two metals can produce a composite that can be used for catalysts and antibacterial substances. Photodegradation method is a textile dyestuff treatment which breaks down organic dyes into simpler compounds. The purpose of this paper is to determine the effectiveness of ZnO-CuO composites used as catalysts in the methyl orange photodegradation process. The method used in the synthesis of ZnO-CuO composites is an electrochemical method using an acetic acid electrolyte solution. In this study, acetic acid was used with the concentration of 0.15 and 0.3 M. The resulting composites were analyzed using XRF, XRD and FTIR analysis. The composites are used as methyl orange photodegradation catalysts with different time variations 0 to 150 minutes. The absorbance of the degradation solution was measured by UV VIS Spectrophotometer. The effectiveness produced from the composites with concentrations of 0.3 M acetic acid was 21.69%, while the effectiveness produced from the composites with concentrations of 0.15 M was 16.58%. Catalysts produced at concentrations of 0.3 M acetic acid are more effective than catalysts produced at concentrations of 0.15 M acetic acid.

Kata kunci: electrosynthesis, ZnO-CuO composite, photodegradation, methyl orange, textile dyes

EQUILIBRIUM Volume 3 No.2 December 2019

Online at <http://equilibrium.ft.uns.ac.id>

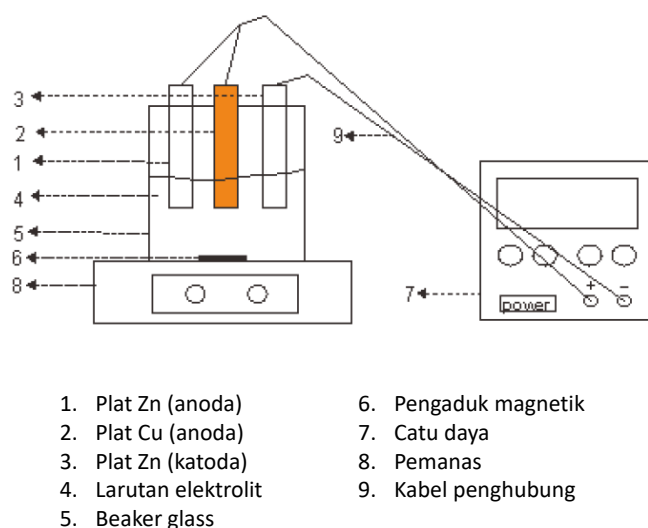
1. Pendahuluan

Perkembangan industri tekstil di Indonesia dapat meningkatkan pencemaran lingkungan yang disebabkan oleh limbah zat warna. Salah satu contoh limbah zat warna yang banyak digunakan adalah *methyl orange*. Metode fotodegradasi merupakan salah satu pengolahan limbah zat warna tekstil. Metode ini menguraikan zat warna organik kompleks menjadi senyawa yang lebih sederhana dengan bantuan cahaya (foton). Reaksi ini dapat dipercepat dengan menggunakan katalis [1]. Bahan semi konduktor banyak digunakan sebagai katalis proses fotodegradasi, salah satunya yaitu ZnO yang memiliki celah pita (*band gap*) sebesar 3,2–3,5 eV (elektron volt). *Band gap* tersebut cukup tinggi sehingga diperlukan paduan material yang dapat menurunkan nilai *band gap* tersebut. Paduan material ZnO dan CuO yang menghasilkan komposit semikonduktor oksida logam dapat digunakan sebagai katalis dan zat anti bakteri [2]. Komposit ZnO-CuO yang dihasilkan melalui proses sintesis elektrokimia memiliki *band gap* yang lebih rendah sehingga memperbaiki pada sifat fotokatalitik ZnO [3]. Komposit Cu-ZnO dengan Al₂O₃ banyak digunakan sebagai katalis untuk sintesis etanol dan metanol dari syngas [4, 5]. CuO-ZnO dapat digunakan juga sebagai sensor bahan organik [6]. Komposit CuO-ZnO yang disintesis dengan metode sol gel telah digunakan sebagai anti bakteri [7]. Penelitian lain menggunakan CuO-ZnO sebagai katalis solar cell [8]. Belum ada penelitian yang membahas sintesis komposit CuO-ZnO dengan metode elektrokimia dan mengaplikasikannya sebagai katalis fotodegradasi. Tujuan makalah ini adalah mengetahui efektivitas komposit ZnO-CuO yang digunakan sebagai katalis pada proses fotodegradasi *methyl orange*.

2. Percobaan

2.1. Sintesis katalis komposit ZnO-CuO

Sintesis katalis yaitu komposit ZnO-CuO dilakukan dengan metode elektrokimia. Sebagai sumber ZnO dan CuO adalah plat Zn dan Cu ukuran 5 x 2 cm. Plat Cu sebagai anoda ditempatkan di antara dua plat Zn sebagai anoda dan katoda (Gambar 1). Larutan elektrolit yang digunakan terdiri dari asam asetat 0,15 dan 0,3 M sebanyak 250 mL yang dinetralkan dengan NaOH 1 M. Proses elektrolisis berlangsung selama 2 jam pada tegangan 17 V. Endapan yang dihasilkan selanjutnya dipisahkan dari larutan elektrolit tersisa dengan kertas saring. Partikel tersebut selanjutnya dikeringkan dalam oven suhu 80 °C selama 20 jam. Partikel kemudian dikalsinasi dalam furnace pada suhu 300 °C selama 5 jam. Partikel diuji dengan XRF, XRD, dan FTIR.



Gambar 1. Rangkaian alat sintesis komposit ZnO-CuO dengan metode elektrokimia

2.2. Pengujian katalis komposit ZnO-CuO pada fotodegradasi *methyl orange*

Pengujian katalis komposit ZnO-CuO dilakukan pada larutan *methyl orange* 8 ppm 25 mL dengan menambahkan katalis 0.065 g. Campuran di-*shaking* 60 rpm. Absorbansi larutan *methyl orange* diukur dengan spektrofotometri UV-vis pada waktu 0, 30, 90, 120, dan 150 menit. Hasil pengukuran absorbansi larutan

methyl orange dikonversi menjadi konsentrasi *methyl orange* dengan kurva kalibrasi yang telah dibuat sebelumnya yang menghubungkan konsentrasi *methyl orange* dengan absorbansinya.

3. Hasil dan Pembahasan

Prose pembuatan komposit ZnO-CuO dilakukan dengan metode elektrokimia pada suasana netral dengan menggunakan *power supply* sebagai sumber listrik. Ketika *power supply* dinyalakan, terjadi reaksi oksida terhadap Zn dan Cu di plat anoda dengan melepaskan elektron untuk membentuk ion Zn^{2+} dan ion Cu^{2+} .

ZnO-CuO yang disintesis dari plat Zn dan Cu menggunakan metode elektrokimia mengikuti reaksi berikut : di anoda :



di katoda :

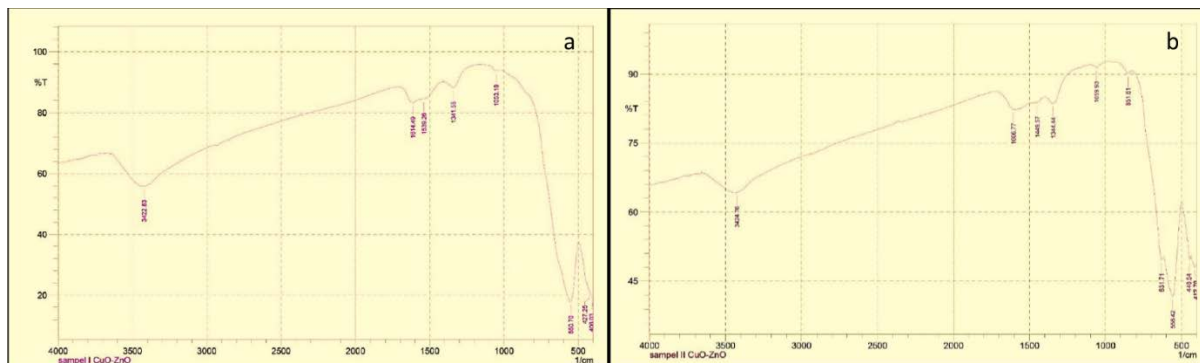


Diagram spesiasi dari Zn dan Cu [4] memberikan gambaran bahwa pada pH 7, Zn berubah menjadi Zn^{2+} dan ion $Zn(OH)^+$, sementara Cu berubah menjadi Cu^{2+} dan ion $Cu(OH)^+$. ZnO-CuO terbentuk karena reaksi oksidasi [10] berikut ini :



3.1. Karakterisasi partikel komposit ZnO-CuO

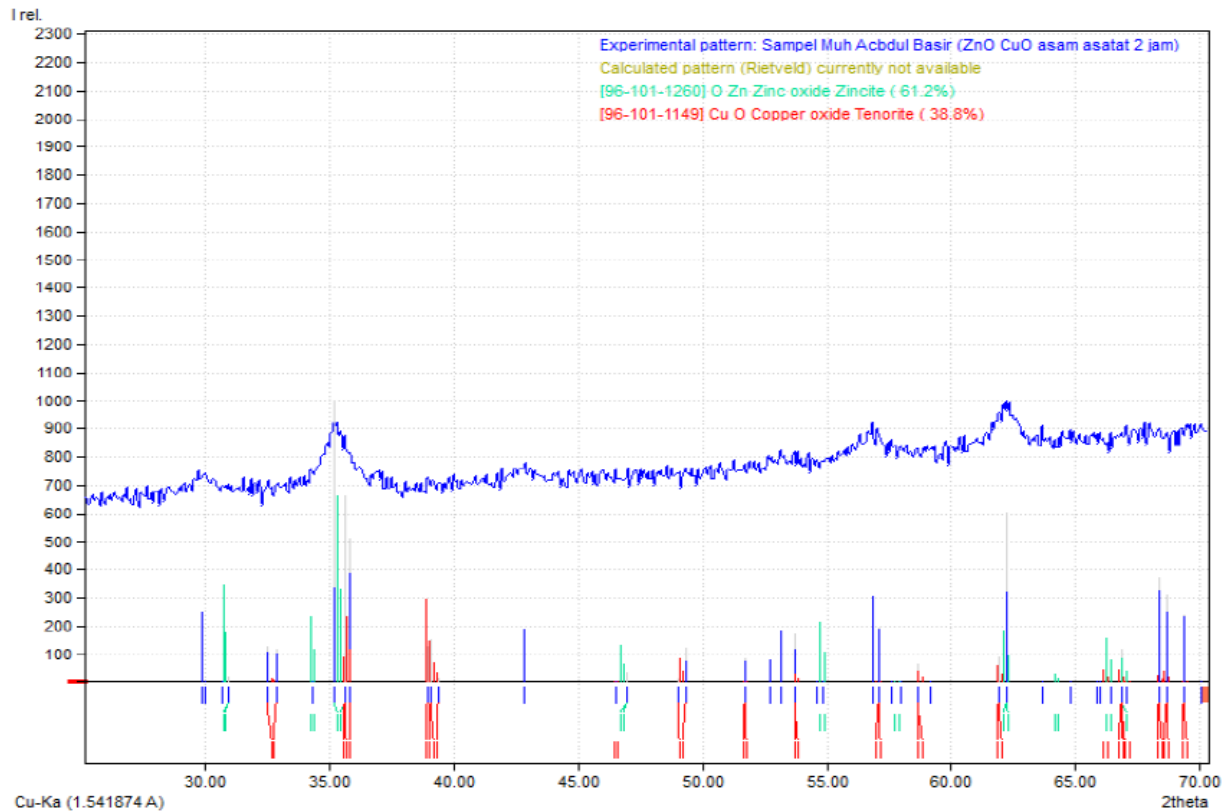
Analisa FTIR digunakan untuk menganalisa gugus ZnO-CuO pada partikel yang terbentuk. Gambar grafik hasil uji FTIR disajikan pada Gambar 2.



Gambar 2. Grafik analisis FTIR komposit ZnO-CuO menggunakan asam asetat 0.15 M (a) dan 0.3 m (b)

Terbentuknya gugus ZnO-CuO pada partikel yang dihasilkan terlihat pada Gambar 2(a) dan (b). Ikatan Cu-O terletak pada rentang bilangan gelombang 700-400 cm^{-1} [11]. Pada Gambar 2(a) dengan 0,15 M asam asetat terdapat puncak pada 550,70 cm^{-1} dan pada Gambar 2(b) dengan 0,3 M asam asetat terdapat puncak pada 558,42 cm^{-1} yang menandakan terbentuknya ikatan CuO pada kedua sampel ini. Pada Gambar 2(a) dan (b) juga terbentuk ikatan ZnO ditandai dengan terbentuknya puncak pada 406,03 cm^{-1} dalam Gambar 2(a) dan 412,78 cm^{-1} pada Gambar 2(b).

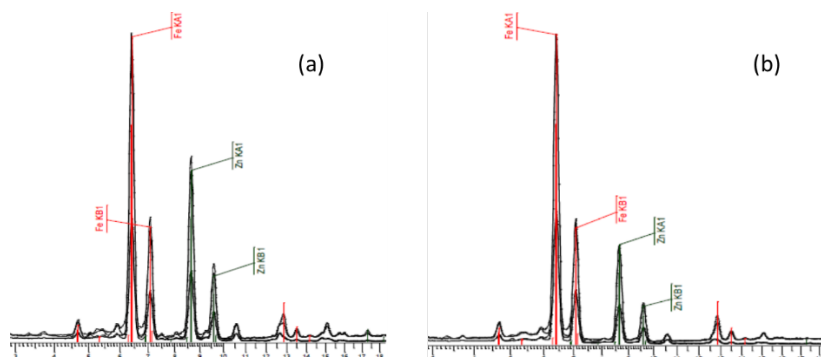
Analisa XRD digunakan untuk menentukan ukuran komposit, banyaknya fasa yang terbentuk, dan bentuk struktur. Analisa XRD dilakukan pada 2θ rentang 25-75°, menggunakan radiasi Cu- $k\alpha$ dengan panjang gelombang 0,154 nm. Grafik hasil analisa XRD ditunjukkan pada Gambar 3.



Gambar 3. Grafik analisis XRD komposit ZnO-CuO menggunakan asam asetat 0.15 M

Analisis Gambar 3. menunjukkan komposisi tiap sampel, dan titik puncak tertinggi. Hasil analisa menunjukkan bahwa komposisi fasa ZnO sebesar 61,2% dan CuO sebesar 38,8% dengan puncak tertinggi 35,22 °2θ. Data titik puncak tertinggi yang didapat, digunakan untuk mengetahui ukuran komposit yang dihasilkan dengan menggunakan persamaan *Scherrer*. Hasil perhitungan ukuran komposit menunjukkan bahwa puncak tertinggi 35,22 °2θ dengan ukuran komposit 24,39 nm. Berdasarkan hasil analisa XRD ZnO yang dihasilkan dari sampel asam asetat memiliki struktur hexagonal yang sesuai dengan database COD (Crystallography Open Database) no. 96-101-1260 untuk sampel 1,5 M asam asetat. CuO yang didapat dari sampel asam asetat memiliki struktur monoclinic yang sesuai dengan database COD no. 96-101-1149.

Analisa XRF digunakan untuk menganalisa komposisi kimia beserta konsentrasi unsur-unsur yang terkandung dalam suatu sampel. Gambar grafik hasil uji XRF disajikan pada Gambar 4.



Gambar 4. Grafik analisis XRF komposit ZnO-CuO menggunakan asam asetat 0.15 M (a) dan 0.3 m (b)

Berdasarkan hasil analisa XRF yang telah dilakukan dapat disimpulkan bahwa pada sampel larutan sintesis 0,15 M asam asetat mengandung konsentrasi ZnO sebesar 25,54% dan CuO sebesar 0,09% dan pada sampel

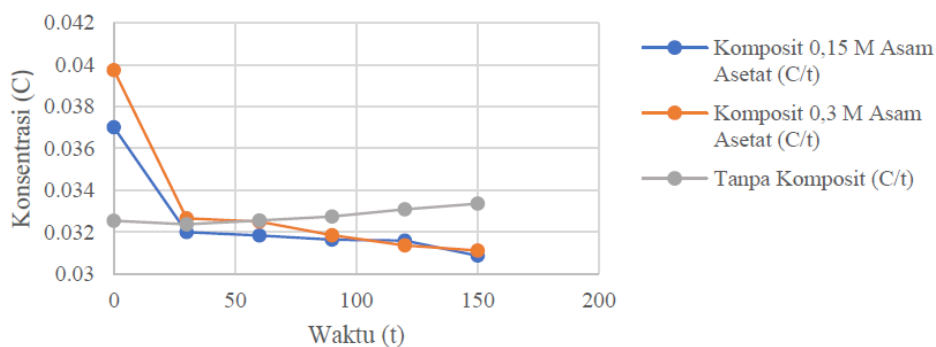
larutan sintesis 0,3 M asam asetat mengandung konsentrasi ZnO sebesar 9,94% dan CuO sebesar 0,02%. Penggunaan konsentrasi asam asetat mempengaruhi komposisi komposit karena kekuatan asam asetat untuk membantu oksidasi logam Cu dan Zn menjadi berbeda. Konsentrasi asam yang tinggi menyebabkan migrasi elektron menjadi lebih cepat sehingga oksidasi dapat berlangsung dengan cepat. Oksidasi yang logam yang tidak terlalu kuat akan menyebabkan jumlah Cu dan Zn yang teroksidasi menjadi sedikit. Tetapi jika konsentrasi asam yang terlalu tinggi, CuO dan ZnO menjadi lebih sulit terendapkan.

3.2. Efektivitas Komposit ZnO-CuO sebagai Katalis Fotodegradasi Methyl Orange

Mekanisme reaksi fotokatalitik melalui beberapa tahap yaitu: absorpsi sinar oleh semikonduktor sehingga menyebabkan pembentukan dan pemisahan (e^-) dan (h^+), absorpsi reaktan, reaksi redoks, dan desorpsi polutan. Metode fotodegradasi merupakan metode relatif murah dan mudah diterapkan dan dapat menguraikan zat warna menjadi komponen-komponen lebih sederhana yang lebih aman bagi lingkungan.

Reaksi yang terjadi pada pengaktifan ZnO-CuO dengan adanya sinar [2].

ZnO-CuO yang disuspensikan dalam air apabila diiradiasi dengan sinar UV akan membentuk Reactive Oxygen Spesies (ROS) atau molekul oksigen reaktif yang akan mendegradasi zat warna metil orange menjadi intermediet yang lebih sederhana yang kurang atau tidak beracun. Mineralisasi sempurna metil orange akan menghasilkan CO_2 dan H_2O . OH^\bullet yang terbentuk merupakan oksidator utama yang sangat kuat, nonselektif, dan destruktif. Efektivitas yang telah didapatkan dalam percobaan ini, disajikan pada Gambar 5.



Gambar 5. Grafik kurva efektivitas katalis komposit ZnO-CuO dengan 0,15 M dan 0,3 M Asam Asetat

Hasil perhitungan yang telah dilakukan diperoleh bahwa sampel larutan *methyl orange* dengan komposit 0,15 M asam asetat memiliki efektivitas sebesar 16,58%. Sedangkan sampel larutan *methyl orange* dengan komposit 0,3 M asam asetat memiliki efektivitas sebesar 21,69%. Sebagai pembandingan, dilakukan pengukuran sampel larutan *methyl orange* tanpa komposit memiliki efektivitas sebesar -2,5%.

Komposisi komposit dengan asam asetat 0.15 M mempunyai presentase yang lebih Cu dan Zn yang lebih tinggi daripada komposit dengan asam asetat 0.3 M. Komposisi Cu dan Zn yang lebih besar ternyata tidak selalu memberikan efektivitas yang lebih baik. Hal ini kemungkinan disebabkan oleh distribusi dan posisi Cu dan Zn dalam partikel. Komposisi yang besar tetapi berada di dalam partikel dan tidak terdistribusi sempurna menyebabkan penurunan efektivitas katalis. Hepotesis ini tentu membutuhkan penelitian yang lebih lanjut.

4. Kesimpulan

Katalis komposit ZnO-CuO telah berhasil disintesis secara elektrokimia. Uji efektivitas katalis yang dihasilkan dari komposit dengan konsentrasi 0,3 M asam asetat sebesar 21,69% lebih optimal dibandingkan efektivitas yang dihasilkan dari komposit dengan konsentrasi 0,15 M asam asetat sebesar 16,58%.

References

- [1] Abdullohi, Y., Abdullah, A.H., Zainal, Z., and Yuzof, N.A., 2011, "Photodegradation of m-cresol by Zinc Oxide Under Visible-light Irradiation", *International Journal of Chemistry*, 3, 3
- [2] Kasuma, N.Y., 2012, "Penggunaan Komposit ZnO-CuO yang disintesis secara Sonochemistry yang digunakan sebagai Katalis untuk Fotodegradasi Metil Orange dan Zat Antibakteri", hal. 8-9, Universitas Andalas, Padang
- [3] Tjatur, R., 2003, "Solar Cell Energi Masa Depan yang Ramah Lingkungan", Energi.lipi.go.id
- [4] Zuo, Z.J., Wang, L., Liu, Y.J., and Huang, W., 2013, "The effect of CuO-ZnO-Al₂O₃ catalyst structure on the ethanol synthesis from syngas", *Catalysis Communication* 34, 67-72
- [5] Lei, H., Hou, Z., and Xie, J., 2016, "Hydrogenation of CO₂ to CH₃OH over CuO/ZnO/Al₂O₃ catalysts prepared via a solvent-free routine", *Fuel*, 164, 191-198
- [6] Widiarti, N., Sae, J.K., and Wahyuni, S., 2017, "Synthesis CuO-ZnO nanocomposite and its application as an antibacterial agent", *IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering*, 172, 012036
- [7] Simsikova, M., Cechal, J., Zorkovska, A., Antalík, M., and Sikola, T., 2014, "Preparation of CuO/ZnO nanocomposite and its application as a cysteine / homocysteine colorimetric and fluorescence detector", *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 123, 951-958
- [8] Abraham, N., Rufus, A., Unni, C., and Philip, D., 2018, "Dye sensitized solar cells using catalytically active CuO-ZnO nanocomposite synthesized by single step method", *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 200, 116-126
- [9] Takeno, N., 2005, "Atlas of Eh-pH Diagrams", hal. 86-287, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, Japan
- [10] Das, S., dan Vimal, C.S., 2017, "Synthesis and Characterization of ZnO/CuO Nanocomposite by Electrochemical Method", ISSN: 1369-8001, hal 173-177
- [11] Johan, M.R., 2011, "Annealing Effect on the Properties of Copper Oxide Thin Films Prepared by Chemical Deposition Int", *Journal Electrochem*, 6, 6094-6104