SENG OKSIDA (ZnO) SEBAGAI FOTOKATALIS PADA PROSES DEGRADASI SENYAWA BIRU METILEN

Syukri Darajat[1,2], Hermansyah Aziz[1] dan Admin Alif[1]
[1] *Jurusan Kimia FMIPA Universitas Andalas, Kampus Limau Manis Padang*
[2]e-mail : syukri.darajat@yahoo.com

ABSTRACT

A research aimed to study the influence of ZnO white powder on photodegradation of methylene blue using Merkuri lamp (λ = 365 nm) as light source have been reached. A suspension of ZnO (40 mg) mixed with 25 mL of methylene blue solution (initial concentration of 0.015 mM) then was illuminated for 60 minutes showed degradation and quantum yield amounting 23.84% and 3.55 molecules photon^{-1}, respectively. These results mean that by using ZnO as photocatalyst there is about four times efficiency than the one without ZnO either in case of time consumed or the number of photon applied. In kinetic study, it has been observed that such semiconductor-catalyzed photochemical reaction obeys the first order rule where rate constant and half time consecutively were 0.0029 minute^{-1} and 231 minutes.

Keywords : photodegradation, photocatalyst, quantum yield, semiconductor, photochemical reaction.

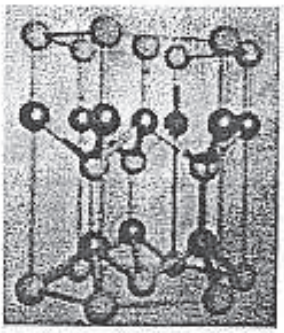
PENDAHULUAN

Seng (Zn) merupakan jenis logam yang cukup tahan terhadap serangan udara dan air pada temperatur ruang, namun pada suhu tinggi logam ini dapat bereaksi dengan oksigen di udara menghasilkan oksida dalam bentuk ZnO. Dari sekian banyak senyawaan seng(II) seperti ZnX_2 (X = halida), $Zn(OH)_2$, $ZnSO_4$, $ZnCO_3$, termasuk ZnO dan lain sebagainya, maka ZnO secara komersial merupakan yang terpenting.

Bahan ini pada 298°K berupa tepung putih dengan struktur kristal yang disebut dengan *wurtzite*. Simetrinya heksagonal dikarenakan ada 12 ion oksigen (O^{2-}) yang berada ditiap sudut atas dan bawah membentuk suatu prisma heksagonal. Setiap ion Zn^{2+} maupun O^{2-} merupakan pusat tetrahedral dari keempat ion tetangganya (Gambar 1)[1a].

Di samping reaksi langsung dengan oksigen pada suhu tinggi, seng oksida juga bisa dihasilkan lewat suatu reaksi Galvanik. Apa yang dikenal sebagai baterai *seng-udara* yang biasa digunakan sebagai sumber energi yang dapat didaur ulang dimana ZnO adalah produk dari reaksi tersebut (persamaan 1 – 4)[2].

ZnO digunakan terutama dalam industri karet karena oksida ini dapat menurunkan suhu vulkanisasi sehingga dapat mempercepat reaksi, sebagai stabilisator polimer dan bahan dasar pembuatan Zn_2SiO_4 yang biasa digunakan sebagai layar televisi. Seperti TiO_2 dan ZnS, ZnO juga sering digunakan sebagai pigmen pemutih[1b]. Dalam dunia medis, ZnO digunakan sebagai obat salep[1b].



Gambar 1. Struktur *wurtzite* dari kristal ZnO (hitam = ion Zn^{2+} ; abu-abu = ion O^{2-})

anoda : $Zn + 4(OH)^- \longrightarrow [Zn(OH)_4]^{2-} + 2e^-$ (1)

$[Zn(OH)_4]^{2-} \longrightarrow ZnO + 2(OH)^- + H_2O$ (2)

katoda : $O_2 + H_2O + 4e^- \longrightarrow 4(OH)^-$ (3)

total $Zn + O_2 \longrightarrow 2\,ZnO$ (4)

Sebagaimana oksida logam lainnya seperti TiO_2, MoO_3, CeO_2, ZrO_2, WO_3 dan α-Fe_2O_3, maka ZnO termasuk titik fokus kajian riset yang sangat menarik karena keseluruhan bahan tersebut merupakan semikonduktor sehingga memiliki potensi sebagai fotokatalis[3].

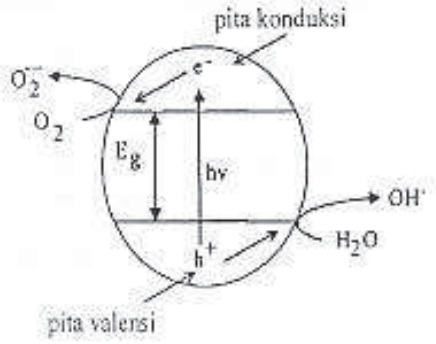
Secara energetik berdasarkan teori pita energi, tepung halus berukuran nano (*nanoparticles*) ZnO memiliki energi celah (*band gap*) sebesar 3,42 eV atau setara 329,98 kJ/mol sehingga suatu proses eksitasi elektron dari pita valensi ke pita konduksi setelah menyerap foton (*fotokonduksi*) membentuk pasangan h^+_{PV} dan e^-_{PK} dapat terjadi (Gambar 2).

Proses fotokonduksi yang berlangsung hanya dalam hitungan 10^{-12} detik ini akan diikuti oleh rekombinasi atau kembalinya e^-_{PK} ke pita valensinya seperti sediakala dengan melepaskan energi. Namun apabila pada permukaan nanoparticle ZnO terserap molekul-molekul elektrofilik seperti molekul oksigen, maka spesies e^-_{PK} yang berumur sangat pendek itu akan bereaksi dengan O_2. Di sisi lain ketidakseimbangan muatan pada h^+_{PV} segera dinetralisir oleh spesies nukleofilik seperti molekul air untuk membentuk radikal hidroksil (OH) yang sangat *powerfull* sebagai oksidan terhadap hampir semua senyawaan organik dan beberapa jenis senyawaan anorganik[5].

Dari beberapa riset terdahulu diperoleh informasi bahwa fotokatalis semikonduktor ZnO telah diuji pada beberapa kontaminan (Tabel 1). Meskipun diakui bahwa TiO_2 merupakan fotokatalis terbaik sejauh ini disebabkan efisiensi oksidasinya yang tinggi, menghasilkan proses dekomposisi kontaminan organik yang sempurna, efektifitas penggunaan biaya dan produk samping yang tidak terlalu signifikan[7], namun tidak mengurangi minat para peneliti untuk terus melakukan pengkajian dan pengembangan terhadap kinerja fotokatalis ZnO.

Dalam penelitian kali ini, semikonduktor fotokatalis ZnO dalam bentuk tepung halus putih diuji aktifitasnya sebagai fotokatalis pada proses destruksi suatu senyawa aktif cahaya (sensitizer) yaitu biru metilen (selanjutnya disingkat *BM*) dengan menggunakan lampu Merkuri tekanan rendah (λ = 365 nm) sebagai sumber foton.

Menurut Matthews, proses degradasi BM merupakan suatu reaksi mineralisasi yang terjadi secara lambat saat senyawa ini menyerap foton (persamaan 5)[8]. Kelarutan ZnO dalam air yang sangat rendah disekitar pH netral merupakan keunggulan tersendiri karena dengan demikian bahan ini merupakan suatu katalis heterogen yang dapat direcycling.



Gambar 2. Ilustrasi suatu proses fotokonduksi pada permukaan fotokatalis semikonduktor menghasilkan radikal hidroksil[4].

$C_{16}H_{18}N_3SCl + 25{,}5\,O_2 + hv \rightarrow HCl + H_2SO_4 + 3\,HNO_3 + 16\,CO_2 + 6\,H_2O$ (5)

ISSN : 1978-628X

Tabel 1. Beberapa riset terdahulu yang berkaitan dengan penggunaan ZnO sebagai fotokatalis

Kontaminan	*Sumber foton*	*Peneliti*
Asam asetat	Tidak diinformasikan	Hofmann dkk[5]
Asam oksalat	Tidak diinformasikan	Carraway dkk[5]
Asam salisilat	Lampu floresen merk Philips TLAD 15W	Richard dan Boule[6]
Kalium sianida	Lampu floresen merk Philips HPK 125W	Domenech dan Peral[5]
Reduksi Cr(VI) menjadi Cr(III)	Lampu Mercury tekanan sedang	Khalil dkk[6]

METODOLOGI PENELITIAN

Alat dan Bahan Kimia yang Digunakan

Beberapa instrumen penting seperti spektrometer *Spectronic 20 B&L*, neraca listrik, lampu Merkuri tekanan rendah (λ = 365 nm) yang dipasang dalam suatu selubung seng dan dilengkapi dengan kipas angin, kotak hitam (bebas cahaya), hot plate & magnetic stirer, Oven *Gallenkamp*, stop watch, termometer, cawan petri (diameter 5 cm), buret (25 mL), karet isap dan kacamata hitam (untuk keselamatan kerja), dan peralatan gelas lainnya yang biasa digunakan. Sementara bahan-bahan kimia yang diperoleh memiliki kualitas pro analysis (p.a.) dan langsung digunakan tanpa perlakuan khusus dan berasal dari perusahaan *Merck* yang terdiri dari tepung putih ZnO, bubuk halus BM, asam sulfat pekat, kristal orange uranil asetat, kristal putih asam oksalat dan kristal ungu $KMnO_4$. Untuk seluruh bagian eksperimen, akuades digunakan sebagai pelarut.

Prosedur

Intensitas sinar lampu merkuri sebagai sumber energi bagi fotokatalis ZnO ditentukan dengan metode *aktinometri uranil oksalat*. 25 mL larutan uranil asetat 0,02 M dicampurkan dengan 25 mL larutan asam oksalat 0,06 M. 25 mL larutan tersebut dituangkan kedalam cawan petri untuk selanjutnya disinari dengan lampu merkuri selama 5 menit. Untuk menentukan jumlah asam oksalat yang mengalami fotodekomposisi selama penyinaran, maka baik larutan hasil penyinaran maupun yang tidak disinari diambil masing-masing sebanyak 5 mL dan dititrasi dengan $KMnO_4$ 0,02 M sehingga diketahui selisih jumlah asam oksalatnya. Perbedaan jumlah itu sebanding dengan intensitas lampu Merkuri (persamaan 6) dengan I adalah intensitas sinar, C_0 dan C_t masing-masing adalah konsentrasi asam oksalat sebelum dan setelah penyinaran selama t (detik), N merupakan bilangan Avogadro dan ϕ adalah rendemen kuantum asam oksalat (0,56 molekul foton^{-1})[9]. Intensitas sinar lampu Merkuri yang diperoleh kemudian dipakai untuk menentukan rendemen kuantum fotodegradasi senyawa BM yang dikatalisis oleh ZnO.

$$I = \frac{(C_t - C_0) \times 1000\ \text{Lml}^{-1} \times N}{\phi \times t} \qquad (6)$$

Larutan standar dibuat dengan mengencerkan larutan BM 0,1 mM menjadi 0; 0,005; 0,0075;...; 0,020 mM dan diukur serapannya dengan spektronik 20 B&L pada panjang gelombang 640 nm*. Untuk konsentrasi optimum ZnO; Kedalam 10 buah cawan petri ditambahkan masing-masing 25 mL larutan BM 0,015 mM dan tepung ZnO dengan jumlah yang bervariasi mulai 0; 10; 20;...; 90 mg. Setiap cawan petri yang berisi suspensi tersebut disinari selama 60 menit dan pengurangan massa larutan akibat evaporasi oleh panas yang timbul dari lampu merkuri dikoreksi dengan penambahan sejumlah

akuades sesuai massa air yang hilang selama penyinaran. Setelah itu suspensi disaring untuk memisahkan ZnO dan larutan diukur serapannya dengan *spectronic 20 B&L* pada panjang gelombang 640 nm sebagaimana yang diilustrasikan pada Gambar 3. Nilai optimum yang diperoleh dan prinsip pengerjaan yang sama selanjutnya digunakan untuk: a). Uji aktifitas katalitik fotokatalis ZnO terhadap penyinaran 25 mL larutan BM 0,015 mM dengan lampu yang sama selama 60 menit. Sebagai kontrol dibuat perlakuan; Larutan BM tanpa ZnO; Larutan BM dan ZnO tanpa penyinaran; Larutan BM dan ZnO dalam kotak hitam; Larutan BM dan ZnO dalam oven pada suhu yang sama dengan suhu penyinaran lampu Merkuri, b) Uji kinetik proses fotodegradasi dengan variasi penyinaran mulai dari 0; 2400; 4800 .....; 19200 detik.

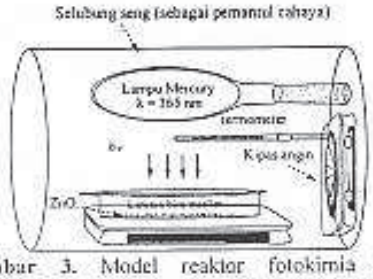
**Panjang gelombang maksimum yang diperoleh dengan mengukur serapan larutan BM 0,01 mM mulai 400 sampai 800 nm.*

HASIL DAN PEMBAHASAN

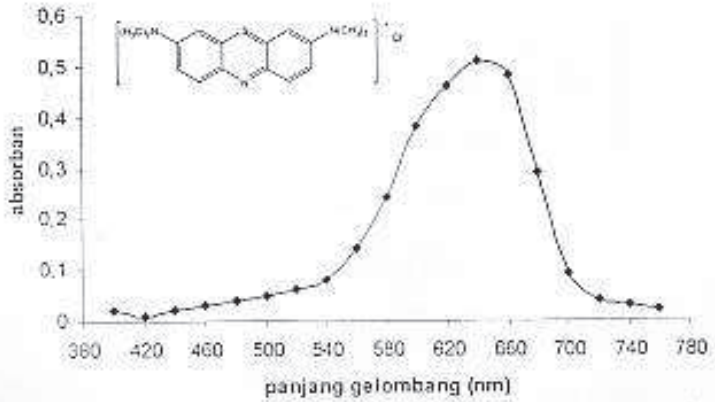
Kondisi-kondisi Optimum Pengukuran dan Reaksi Fotodegradasi

Pada penentuan pola serapan larutan BM 0,01 mM antara 400 sampai 760 nm diperoleh informasi bahwa $\lambda_{maksimum}$ untuk larutan tersebut yang diukur dengan *spectronic 20 B&L* dalam pelarut air adalah 640 nm (Gambar 4). Ini memberikan informasi bahwa telah terjadi transisi elektronik yang melibatkan elektron-elektron π yang berkonjugasi disepanjang gugus kromofor senyawa BM heterosiklik dengan menyerap energi sekitar ± 187 kJ mol^{-1} dan menjadi bukti mengapa senyawa ini memperlihatkan warna biru gelap karena transisi itu terjadi di daerah sinar tampak.

Sementara itu kurva kalibrasi larutan standar BM yang diplot antara konsentrasi BM versus absorbannya pada λ 365 nm menunjukkan nilai-nilai yang secara statistik sangat diterima. Untuk rentangan konsentrasi BM antara 0 sampai 0,02 mM diperoleh suatu garis yang nyaris lurus (Gambar 5) dengan nilai koefisien korelasi sebesar 0,9977 dan jauh di atas nilai r yang diperoleh dari tabel (r_{tabel} = 0,834 untuk selang kepercayaan 90%).

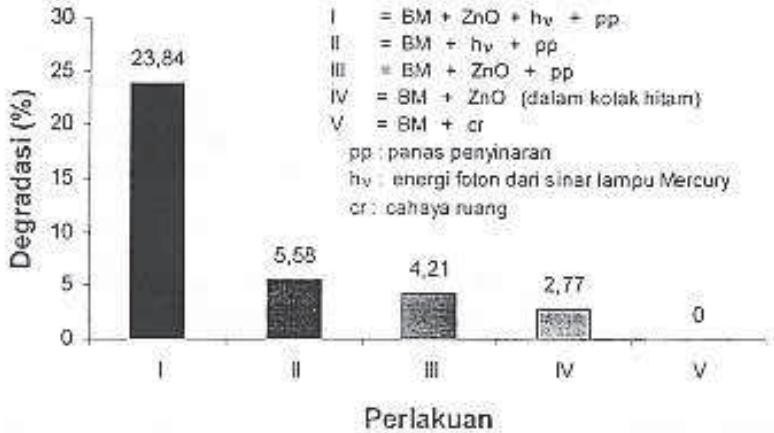


Gambar 3. Model reaktor fotokimia yang digunakan pada penelitian ini



Gambar 4. Spektrum serapan larutan BM 0,01 mM (air sebagai pelarut) dalam rentangan λ mulai dari 400 sampai 760 nm dan struktur senyawa aktif cahaya tersebut (inset) menunjukkan bahwa transisi dari $\pi \rightarrow \pi^*$ terjadi disekitar 640 nm

ISSN : 1978-628X



Gambar 7. Diagram batang yang memperlihatkan signifikansi daya katalitik fotokatalis dimana 40 mg ZnO disuspensikan dalam 25 mL larutan BM 0,015 mM dalam pelarut air dan disinari selama 1 jam dengan sinar lampu Merkuri (perlakuan I). Sedangkan perlakuan II sampai V adalah pengontrol hasil reaksi.

Apabila kita bandingkan perlakuan I dan perlakuan II (kontrol), terlihat nyata bahwa fotokatalis ZnO dapat meningkatkan penguraian senyawa BM hingga hampir 4 kali lipat dalam waktu yang sama. Terjadinya degradasi pada perlakuan II bersesuaian dengan reaksi mineralisasi BM yang telah dijelaskan sebelumnya karena senyawa ini memiliki sifat sebagai sensitizer, meskipun tanpa penambahan ZnO proses tetap berlangsung karena energi lampu Merkuri (λ = 365) setara dengan 329 kJ mol^{-1} yang diserap molekul zat warna tersebut membuatnya menjadi teraktivasi dan diikuti kemudian oleh proses penguraian sebagian kecil molekul-molekulnya[3].

Sementara itu jika dibandingkan dengan kontrol dari perlakuan III, hasil yang diperoleh menunjukkan bahwa tanpa penyinaran dan hanya dengan menaikkan suhu yang sama dengan suhu penyinaran merkuri (37°C), fotokatalis hanya mampu mendegradasi sebesar 4,21%. Meskipun tidak seperti pengaruh energi fotonik, kenaikan temperatur memang menjadi salah satu faktor yang dapat meningkatkan konduktifitas suatu semikonduktor dimana secara matematis, probabilitas per unit waktu dari terbentuknya pasangan e'_{cb} dan h^+_{vb} dipengaruhi oleh suhu (persamaan 7) dan besarnya energi celah (E_g)[10].

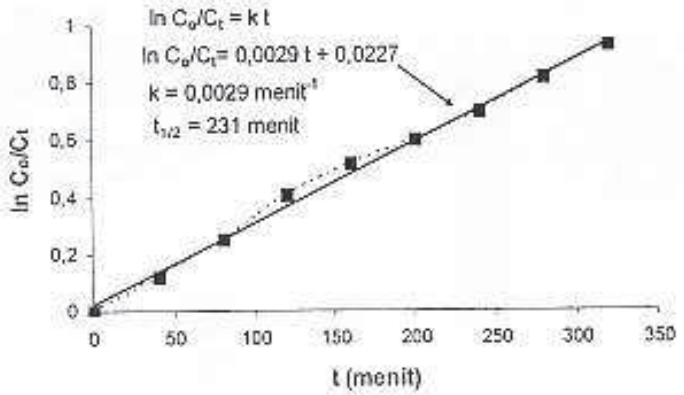
$$p(T) = c\,T^{3/2}\,e^{-E_g/2kT} \qquad (7)$$

Faktor sinar dan temperatur makin terlihat nyata manakala reaksi dilakukan diruang gelap (perlakuan IV), namun demikian aktifitas katalitik ZnO tetap bisa terlihat meskipun tingkat degradasi hanya sebesar 2,77%. Senyawa BM tidak mengalami proses penguraian sedikitpun apabila semua faktor-faktor diatas dihilangkan (perlakuan V).

Uji Kinetik Proses Fotodegradasi Senyawa BM yang Dikatalisis

Umumnya proses fotokimia merupakan reaksi orde nol[12], namun sesuai dengan eksperimen yang telah dilaporkan oleh Raquel dkk.[8] kinetika reaksi orde satu terlihat pada proses fotodegradasi senyawa BM karena terkatalisis oleh TiO_2. Demikian juga dari hasil penelitian ini yang menunjukkan pengaruh nyata fotokatalis ZnO terhadap kinetika fotodegradasi BM dimana pada Gambar 8 jelas terlihat hubungan yang linier antara logaritma natural dari rasio konsentrasi awal dengan konsentrasi setelah penyinaran selama waktu t ($\ln C_o/C_t$) dengan waktu (t). Dari perhitungan kinetika ini diperoleh bahwa waktu paruh ($t_{1/2}$) dan konstanta kecepatan reaksi orde satunya masing-masing adalah 231 menit dan 0,0029 $menit^{-1}$.

ISSN : 1978-628X



Gambar 8. Kinetika orde satu dari reaksi fotodegradasi larutan BM yang dikatalisis ZnO (konsentrasi awal BM adalah 0,015 mM yang dicampur dengan 40 mg ZnO dan disinari dengan lampu merkuri)

Penentuan Rendemen Kuantum Fotodegradasi BM yang Dikatalisis ZnO

Nilai intensitas sinar lampu merkuri (λ = 365) yang ditentukan melalui metoda aktinometri uranil oksalat (I) sangat berguna untuk menentukan rendemen kuantum (ϕ) reaksi fotodegradasi tersebut. Rumusan matematik yang digunakan untuk menentukan ϕ_{BM} (rendemen kuantum senyawa biru metilen) adalah seperti yang diberikan oleh persamaan 8. A_o dan A_t masing-masing adalah serapan BM sebelum dan setelah penyinaran selama waktu t, C adalah konsentrasi awal BM (0,015 mM), N bilangan avogadro, t merupakan lama penyinaran (60 menit atau 3600 detik), sedangkan D adalah nilai serapan BM pada panjang gelombang sumber cahaya yang digunakan (serapan pada 365 nm).

Dengan nilai ϕ_{BM^*} sebesar 3,55 molekul foton^{-1} berarti 1 mol foton dapat merubah hampir 4 mol molekul BM dalam selang waktu 1 jam dengan bantuan fotokatalis ZnO.

Kesimpulan selanjutnya adalah bahwa reaksi ini memang telah dipercepat oleh katalis sebab untuk reaksi fotokimia tak terkatalisis biasanya nilai ϕ tidak akan melebihi 1 molekul foton^{-1}. Data ini makin diperkuat dengan nilai ϕ_{BM} (tanpa katalis) yaitu sebesar 0,84 molekul foton^{-1}.

$$\phi_{BM} = \frac{\frac{A_o - A_t}{A_o} \times C \times N}{I \times t \times (1 - 10^{-D})} \qquad (8)$$

$$\phi_{BM^*} = \frac{\frac{0,74 - 0,57}{0,74} \times 0,015 \text{ mol } l^{-1} \times 10^{-3} \text{ l ml}^{-1} \times 6,02 \times 10^{23} \text{ molekul mol}^{-1}}{0,36 \times 10^{16} \text{ foton ml}^{-1} \text{ detik}^{-1} \times 3600 \text{ detik} \times (1 - 10^{-0,02})}$$

ϕ_{BM^*} = 3,55 molekul foton^{-1}

ϕ_{BM^*} = rendemen kuantum BM terkatalisis

KESIMPULAN

Fotodegradasi senyawa biru metilen dalam pelarut air dengan sumber sinar dari lampu Merkuri (λ = 365 nm) dapat ditingkatkan efisiensi waktu dan penggunaan sumber energinya hingga mencapai empat kali lipat apabila ZnO digunakan sebagai fotokatalis. Proses ini mematuhi kinetika reaksi orde 1 dengan nilai rendemen kuantum yang lebih besar dari satu sehingga membuktikan bahwa ini merupakan reaksi fotokimia terkatalisis.

DAFTAR PUSTAKA

1. (a) Housecroft, C. A., Sharpe, A.G., 2005, *Inorganic Chemistry*, 2nd-ed, Prentice Hall, England, 151: 596-597; (b) Cotton, F. A., Wilkinson, G., 1989, *Kimia Anorganik Dasar* (terj. S. Suharto), UI Press, Jakarta, 402.
2. Goldstein, J., Brown, I., Koretz, B., 1999, New Developments in the Electric Fuel Ltd. Zinc/Air System, *Journal of Power Sources.*, 80: 171.
3. David Devilliers, 2006, Semiconductor Photocatalysis: Still an Active Research Area Despite Barriers to Commercialization, *Energeia.*,17(3).
4. Poulios, I., Makri, D., Prohaska, X., 1999, Photocatalytic Treatment of Olive Milling Waste Water: Oxidation of Protocatechuic acid, *Global Nest: the Int. J.*, 1(1): 55.
5. Hoffmann, M. R., Martin, S. T., Choi, W., Bahnemannt, D.W., 1995, Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis, *Chem. Rev.*, 95: 69-96.
6. Bhatkhande, D. S., Pangarkar, V. G., Beenackers, A. ACM., 2001, Photocatalytic degradation for environmental applications; a review, *J. of Chemical Technology and Biotechnology.*, 77: 108.
7. Liu, Y., Li, J., Qiu, X., Burda, C., 2006, Novel TiO_2 Nanocatalysts for Wastewater Purification-Tapping Energy from the Sun, *Water Practice & Technology.*, 1(4).
8. Raquel, F. P., Nogueira, F. J., Wilson, F. J., 1993, Photodegradation of Methylene Blue Using TiO_2 as Semiconductor Photocatalyst, *J. Phys. Educ.*, 70: 861.
9. Knoll, G. F., 1989, Radiation Detection and Measurement, 2nd-ed, John Willey and Sons, New York, 1989, 339.
10. King, R. B., 1994, A Review of Structures, Properties and Applications of Zeolites, *Encyclopedia of Inorganic Chemistry*,8: 4363.
11. Millman, J., 1979, *Microelectronics*, Mc Graw Hill Book Company, New York,10.
12. Bird, T., *Kimia Fisik untuk Universitas* (Terj. Kwee Ie Tjien), cetakan 1, Gramedia, Jakarta, 267.

ISSN : 1978-628X