

PHOTOCATALYST OF CuO DOPED SiO₂ FROM BAGASSE TO INCREASE WATER QUALITY

Dinar Indah Lufita Sari¹, Zamhariroh Marsa Fajarwati² and Lina Cahyaningsih³

¹Chemistry, Mathematics and Natural Sciences, Yogyakarta State University, Indonesia.

²Chemistry, Mathematics and Natural Sciences, Yogyakarta State University, Indonesia.

³Chemistry, Mathematics and Natural Sciences, Yogyakarta State University, Indonesia.

¹lufitadinar@gmail.com, ²zamhariroh.fajarwati@gmail.com, ³linacahya23@gmail.com

Abstract

The purpose of this research is (1) to know the process of making the semiconductor of CuO doped SiO₂ photocatalyst, (2) to know the result of the characterization of CuO doped SiO₂ photocatalyst semiconductor using XRD, SEM / EDX, and UV Visible Diffuse Reflectance (DR), and (3) to know the result of congo red waste test using CuO doped SiO₂ photocatalyst semiconductor to improve water quality. Stages done in this research are making of silica from bagasse, making of photocatalyst CuO/ SiO₂, and testing to congo red waste. Data analysis techniques in this study include surface analysis and sample content using SEM / EDX, sample crystallinity analysis using XRD, band gap analysis of samples using UV Visible Diffuse Reflectance, and analysis of CuO/ SiO₂ photocatalytic absorbance to congo red waste using Spectronic 20. Based on prefinding research, it is known that from 1 kg of dry bagasse produced 500 grams of charcoal, so as to obtain silica as much as 350 grams of grayish white. The findings showed that the material was crystalline with SiO₂ cristobalite and tridymite structure, SEM showed a homogeneous CuO/ SiO₂ surface, UV-Vis DR showed Silica after washing has a gap energy of 4.58 eV and CuO/ SiO₂ 1.79 eV and 2.19 eV. The results of photodegradation show that CuO/ SiO₂ has a congo red degrading ability greater than silica after washing.

Keywords : water, photocatalyst, and congo red waste

Pendahuluan

Air merupakan kebutuhan yang paling utama bagi manusia, diantaranya untuk konsumsi serta kebutuhan sehari-hari. Jumlah air bersih dengan kebutuhan masyarakat tidak sebanding, hal ini dikarenakan pencemaran air oleh limbah industri tekstil yang mengandung zat warna berbahaya bagi kesehatan. Salah satu zat warna yang biasa digunakan pada industri tekstil adalah congo red (Prameswari, 2013). Keberadaan zat warna congo red dalam lingkungan perairan dapat mengganggu kehidupan berbagai spesies makhluk hidup karena sifat zat warna congo red yang toksik. Congo red yang terakumulasi dalam tubuh dapat menyebabkan gangguan fungsi hati, ginjal dan saraf (Wardhana, 2004).

Berbagai macam cara telah dilakukan untuk mengatasi pencemaran air salah satunya dengan metode pengendapan dan penyerapan. Akan tetapi, penggunaan cara ini justru menimbulkan limbah baru hasil pengendapan dan penyerapan. Oleh karena itu digunakan metode alternatif melalui penggunaan fotokatalis dengan kelebihan, diantaranya: dapat memisahkan senyawa polutan, digunakan untuk dekomposisi air, degradasi senyawa organik, mempunyai sifat reduksi oksidasi yang kuat, ikatan kimianya stabil terhadap cahaya dan tidak larut dalam air.

Hasil penelitian Nugroho (2011) melaporkan bahwa dengan adanya fotokatalis dapat menjernihkan air dan menghilangkan bau. Penelitian lain dengan fotokatalis pada daerah sinar tampak secara signifikan dapat mengurangi aktivitas bakteri endospores. Oleh karena itu banyaknya manfaat dari fotokatalis sebagai solusi dari berbagai permasalahan lingkungan, maka fotokatalis perlu dikembangkan dan diteliti lebih lanjut.

Beberapa semikonduktor yang sering digunakan dalam proses fotokatalis diantaranya TiO_2 , ZnO , Fe_2O_3 , CdS , dan ZnS . Semikonduktor lainnya yang belum banyak digunakan salah satunya yaitu tembaga oksida (CuO). Tembaga oksida (CuO) merupakan semikonduktor tipe-p dengan energi celah pita antara 1,2 – 1,9 eV. Sifat CuO yang tidak beracun dan ketersediaannya yang melimpah di alam membuat CuO menguntungkan dan menjanjikan sebagai bahan untuk membuat perangkat aplikasi (Senthuran, et al., 2013). Namun sampai saat ini nanopartikel CuO mempunyai kelemahan yaitu hanya dapat diaktivasi sinar UV, padahal sumber cahaya di bumi banyak ditemukan cahaya tampak, sehingga perlu modifikasi terhadap material agar bekerja pada cahaya tampak yaitu menggunakan silika. Silika yang digunakan dalam penelitian ini diperoleh dari limbah kulit tebu yang jumlahnya

banyak dan belum dimanfaatkan. Ikatan Ahli Gula Indonesia (IKAGI) menunjukkan bahwa jumlah tebu yang digiling oleh 57 pabrik gula di Indonesia mencapai sekitar 30 juta ton atau total 9.640.000 ton.

Penelitian ini bertujuan untuk mengetahui proses pembuatan semikonduktor fotokatalis CuO doped SiO₂, mengetahui hasil karakterisasi semikonduktor fotokatalis CuO doped SiO₂ menggunakan XRD, SEM/EDX, dan UV Visible padatan, serta mengetahui hasil pengujian limbah congo red menggunakan semikonduktor fotokatalis CuO doped SiO₂ untuk meningkatkan kualitas air.

Metode Penelitian

Subjek Penelitian

Subjek penelitian: tembaga oksida (CuO) dan limbah kulit tebu. Objek penelitian: karakterisasi hasil semikonduktor fotokatalis CuO/SiO₂ dan nilai band gap yang dihasilkan.

Prosedur

Tahap pertama, proses pembuatan abu dari daun bambu Petung. Daun bambu Petung yang telah dicuci dengan air, dilanjutkan dengan proses pengeringan di bawah sinar matahari selama 2 hari (kadar air turun 45%). Tahap selanjutnya yaitu proses pembakaran daun bambu Petung kering hingga menjadi abu. Abu yang diperoleh kemudian dikalsinasi dengan furnace pada temperatur 800 °C selama 6 jam. Silika hasil kalsinasi dianalisis menggunakan spektrofotometer UV-Vis padat, Difraktometer Sinar-X (XRD) Lab-X Type 6000 Shimadzu Japan, dan (SEM-EDX) JEOL JED-2300.

Tahap kedua, demineralisasi silika abu daun bambu Petung. 10 gram abu daun bambu Petung kemudian dilarutkan dengan 60 ml HCl 0,1 N (perbandingan 1:6) dalam erlemeyer. Larutan kemudian diaduk menggunakan magnetic stirer selama 60 menit lalu didiamkan selama 24 jam. Abu yang telah mengendap kemudian disaring dan dibilas menggunakan aquadest hingga mencapai pH netral (pencucian dapat dilakukan beberapa kali hingga residu bebas dari kontaminan). Residu yang diperoleh selanjutnya dikeringkan dalam oven pada suhu 110°C selama 2 jam. Silika hasil preparasi kemudian dikarakterisasi dengan spektrofotometer UV-Vis, Difraktometer Sinar-X (XRD) Lab-X Type 6000 Shimadzu Japan, dan (SEM-EDX) JEOL JED-2300.

Tahap ketiga, preparasi tembaga oksida (CuO_x) doping silika (SiO₂). Sebanyak 4.975 gram silika dicampur dengan 0,50% (CuNO₃)₂·3H₂O (0,09 gram) dan ditambahkan dengan akuades sampai volumenya 25 mL sambil diaduk selama 2 jam. Setelah pengadukan 2 jam

larutan ditambahkan etanol 96% sejumlah volume larutan, kemudian didiamkan 10 menit. Larutan disaring kemudian dicuci dengan metanol. Padatan yang diperoleh direndam dengan sedikit metanol dan didiamkan pada udara terbuka hingga metanol habis menguap. Padatan yang diperoleh dioven pada suhu 250 °C selama 1 jam dan dikalsinasi pada temperatur 800°C selama 4 jam. Serbuk yang diperoleh diuji dengan XRD, SEM/EDX, dan UV-Vis padat.

Tahap keempat, pembuatan larutan induk dan larutan standar congo red. Sebanyak 0,25 gr congo red dilarutkan ke dalam 250 ml akuades sehingga didapatkan larutan induk 1000 ppm. Larutan induk diencerkan menjadi 1, 2, 4, 6, 8, 10, dan 12 ppm untuk membuat larutan standar.

Tahap kelima, uji aktivitas fotokatalis. Sebanyak 0,02 gram senyawa tembaga oksida tersokong silika masing – masing dimasukkan ke dalam 7 buah erlenmeyer. Ditambahkan 10 ml larutan congo red. Larutan di letakkan dalam shaker sambil dilakukan penyinaran menggunakan sumber sinar UV 25 watt dengan variasi waktu 0 menit; 5 menit; 10 menit; 20 menit; 40 menit; 80 menit; dan 120 menit. Langkah yang sama dilakukan menggunakan sumber sinar Visible dan kondisi gelap. Filtrat diukur absorbansinya dengan spektrofotometer UV-Vis.

Teknik Analisis Data

Teknik analisis data yang digunakan pada penelitian ini adalah karakterisasi $\text{CuO}_x/\text{SiO}_2$ dengan spektroskopi UV-Vis Diffuse Reflectance (UV-Vis DR), dan Spectronic 20, dengan penjelasan sebagai berikut:

1. Analisa Permukaan dan Tekstur Partikel CuO/SiO_2 dengan SEM-EDX (Scanning Electron Microscopy-Electron Dispersive X-Ray Analyzer)

Analisa menggunakan SEM-EDX bertujuan untuk menganalisa permukaan dan tekstur partikel CuO/SiO_2 serta mengetahui kandungan unsur dari CuO/SiO_2 .

2. Analisa Struktur Kristal dari CuO/SiO_2 menggunakan Uji X-Ray Diffractions (XRD).

Analisa menggunakan X-Ray Diffractions XRD bertujuan untuk mengetahui struktur kristal dari CuO/SiO_2 . XRD memberikan data berupa intensitas difraksi sinar-X yang terdifraksi dan sudut-sudut 2θ . Tiap pola muncul pada pola XRD mewakili satu bidang kristal yang memiliki orientasi tertentu.

3. Spektroskopi UV-Vis Difusse Reflectance

Data reflectance dari pengukuran UV-Vis digunakan dalam perhitungan pada persamaan Kubelka-Munk untuk memperoleh besarnya energi celah pita (E_g). Perhitungan energi

celah pita dilakukan dengan metode Kubelka-Munk menghasilkan grafik hubungan antara eV dengan $(F(R'_{\infty} \times h\nu)^{1/2}$.

4. Spektroskopi UV-Vis (Spectronic 20)

Data absorbansi dari pengukuran menggunakan spectronic 20 digunakan untuk mengetahui kekeruhan dan aktivitas fotodegradasi CuO/SiO₂ terhadap larutan congo red.

Hasil dan Pembahasan

1. Preparasi Tembaga Oksida (CuO) doped Silika (SiO₂)

Sebanyak 1 kg ampas tebu yang telah kering kemudian dibakar sehingga diperoleh 500 gram abu berwarna hitam keabu-abuan. Abu tersebut selanjutnya dikalsinasi pada suhu 800°C selama 6 jam dan diperoleh silika berwarna putih keabu-abuan sebanyak 350 gram. Silika hasil kalsinasi, dikarakterisasi menggunakan spektrofotometer UV-Vis Diffuse Reflectance untuk mengetahui absorbansi dan energi celah pita, Difraktometer Sinar-X (XRD) Lab-X Type 6000 Shimadzu Japan untuk mengidentifikasi parameter kisi kristal, dan (SEM) JEOL JED-2300 untuk mengetahui morfologi permukaan sampel.

Tahap selanjutnya yaitu pencucian silika dari ampas tebu menggunakan larutan HCl 0,1 N untuk menghilangkan zat pengotor yang terdapat pada silika. Silika yang telah dicuci, dikeringkan dalam oven pada suhu 110°C selama 2 jam sehingga diperoleh silika berwarna putih. Silika yang diperoleh, dikarakterisasi kembali seperti pada karakterisasi sebelumnya.

Tahap impregnasi tembaga oksida (CuO) doped silika (SiO₂) dilakukan dengan cara mencampurkan 4,975 gram silika dengan 0,5% (CuNO₃)₂.3H₂O (0,09 gram) dan ditambahkan dengan akuades sampai volume mencapai 25 mL sambil diaduk selama 2 jam dan diuapkan sampai hampir kering (Gambar 1). Kemudian dilakukan penambahan etanol 96% sejumlah volume larutan dan didiamkan 10 menit. Larutan disaring, kemudian dicuci dengan metanol. Padatan yang diperoleh dioven pada suhu 250 °C selama 1 jam, dan dikalsinasi pada temperatur 800°C selama 4 jam. Serbuk CuO doped silika yang diperoleh berwarna putih keabu-abuan sebanyak 5 gram, kemudian dikarakterisasi seperti pada karakterisasi sebelumnya.

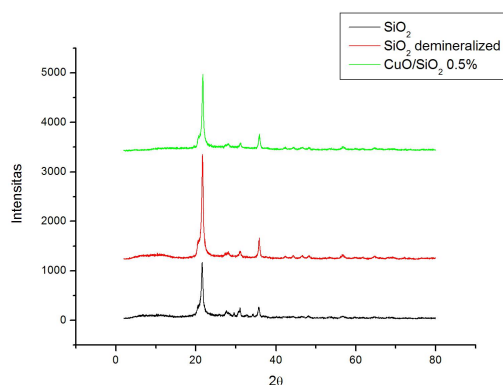


Gambar 1. Impregnasi CuO doped SiO₂

2. Karakterisasi Tembaga Oksida (CuOx) Tersokong Silika (SiO₂)

A. Kristalinitas dan Ukuran Partikel

Karakterisasi XRD menggunakan sumber radiasi Cu-K α , pada 2θ antara 2° sampai 80° dan bertujuan untuk membuktikan bahwa senyawa yang diperoleh merupakan silika, dan mengetahui jenis silika tersebut. Material yang dianalisis menggunakan XRD menghasilkan data dalam bentuk difraktogram, yaitu grafik hubungan antara intensitas (I) puncak difraksi serbuk dan sudut difraksi (2θ). Puncak-puncak hasil karakterisasi CuO doped SiO₂ ditampilkan pada Gambar 2.



Gambar 2. Difraktogram Material

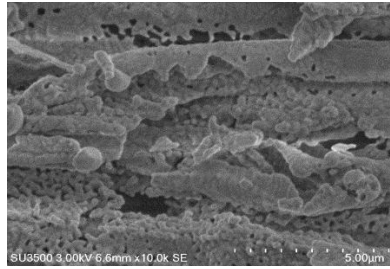
Berdasarkan data yang ada, material CuO doped SiO₂ dianalisis ukuran kristal menggunakan persamaan Scherrer. Hasil Perhitungan dari persamaan Scherrer disajikan pada Tabel 1.

Tabel 1. Ukuran Kristal CuO doped SiO₂

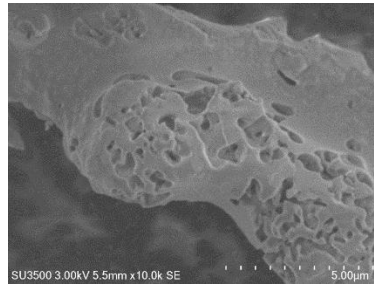
Sampel	Ukuran kristal (nm)
Silika	7,4
Silika demineralisasi	6,88
0,5% CuO/SiO ₂	7,06

B. Karakterisasi Morfologi Material

Sampel silika, silika demineralisasi, dan 0,5% CuO/SiO₂ juga dianalisis menggunakan Scanning Electron Microscopy-Electron Dispersive X-Ray Analyzer (SEM-EDX). Hasil karakterisasi morfologi permukaan pada Gambar 3 terlihat permukaan yang masih belum homogen dan kasar dari material silika yang memiliki bentuk bulat kecil sekitar 0,25-0,5 μm , bulat besar sekitar 0,5-1,0 μm , dan memanjang sekitar 1,0-1,5 μm .

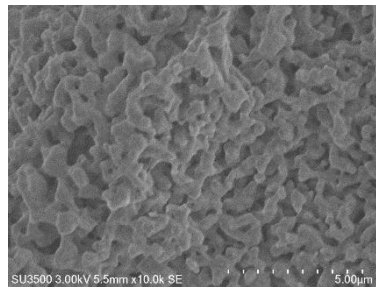


Gambar 3 Morfologi Permukaan Silika



Gambar 4 Morfologi Permukaan Silika Demineralisasi

Hasil karakterisasi morfologi permukaan pada Gambar 4 terlihat permukaan yang lebih homogen daripada morfologi material silika yang memiliki bentuk bulat memanjang sekitar 0,5-1,0 μm . Gambar 3 dan 4 memiliki perbedaan yaitu silika memiliki permukaan kasar yang terdiri dari bulat kecil, bulat besar dan memanjang, sedangkan silika demineralisasi memiliki bentuk yang lebih homogen yaitu bulat memanjang.

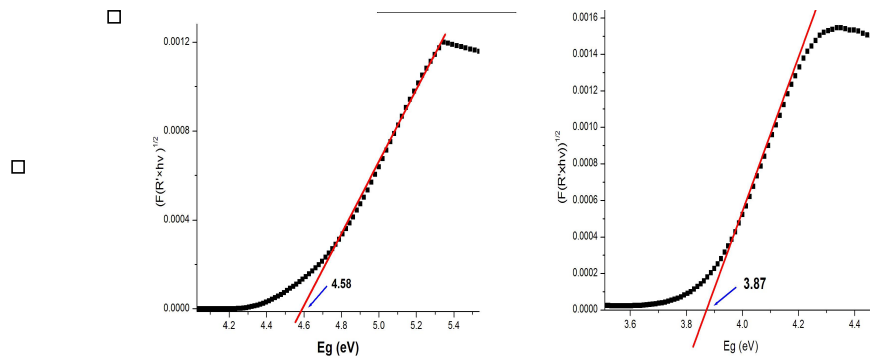
Gambar 5 Morfologi Permukaan 0,5% CuO/SiO₂

Hasil karakterisasi morfologi permukaan pada Gambar 5 terlihat permukaan yang paling homogen dibandingkan morfologi permukaan pada Gambar 3 dan 4, dengan bentuk bulat memanjang yang berukuran sekitar 0,5-1,0 μm .

Adanya proses pencucian silika dan doping silika yang telah dicuci membuat morfologi permukaan menjadi homogen. Hal ini karena zat pengotor pada silika telah hilang dan silika telah ditambahkan pada CuO.

C. Spektroskopi UV-Vis Diffuse Reflectance

Data dari karakterisasi UV-Vis digunakan untuk menghitung energi celah pita dari material silika, silika demineralisasi, dan 0,5% CuO/SiO₂. Metode yang digunakan yaitu metode spektrofotometri UV-Vis Difusi Reflektansi. Melalui metode ini, energi celah pita dari masing-masing material dapat diperoleh dengan cara menghubungkan grafik hubungan E_g (eV) dengan faktor Kubelka-Munk $(F(R'_{\infty} \times h)^{1/2})$ seperti yang disajikan pada Gambar 6.

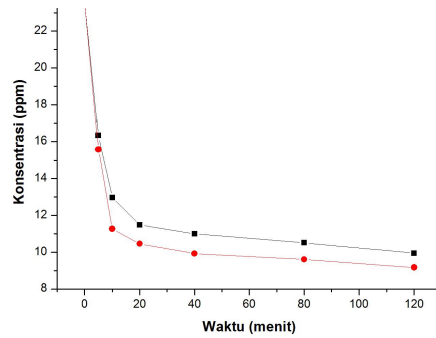


Gambar 6. (a) Perhitungan Energi Celah Pita Silika Demineralisasi, dan 0,5% CuO/SiO₂

Dari Gambar 6 dapat terlihat bahwa adanya perbedaan energi celah pita antara (a) silika demineralisasi dan 0,5% CuO/SiO₂, dengan nilai masing-masing yaitu 4,58 eV, dan 3,87 eV. Hal tersebut dikarenakan adanya penambahan CuO pada sampel silika yang mempengaruhi besar energi celah pita.

3. Adsorpsi Congo Red dengan Sinar UV

Fotodegradasi congo red dilakukan dengan menggunakan katalis silika demineralisasi dan 0,5% CuO/SiO₂ dengan variasi lama waktu penyinaran yaitu 0 menit; 5 menit; 10 menit; 20 menit; 40 menit; 80 menit; dan 120 menit. Sinar UV yang digunakan untuk penyinaran yaitu dari lampu Fluorescent tube Evaco 20 Watt. Larutan diukur absorbansinya setiap selang waktu yang telah ditentukan. Absorbansi diukur pada panjang gelombang 498 nm menggunakan spectronic 20. Hasil absorbansi tersebut lalu dimasukkan dalam persamaan kurva standar congo red untuk mendapatkan besar konsentrasinya sehingga hasilnya dapat dilihat pada Gambar 7.

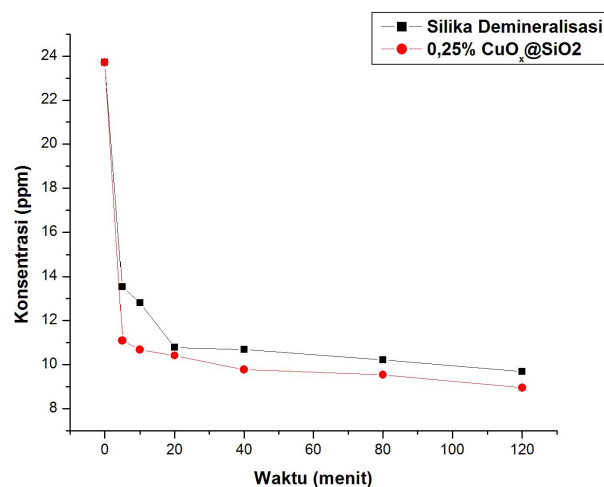


Gambar 7. Grafik Fotodegradasi Congo Red di bawah Sinar UV (warna hitam = silika demineralisasi dan warna merah = 0,5% CuO/SiO₂)

Gambar 7 menunjukkan bahwa konsentrasi congo red semakin menurun seiring bertambahnya waktu terpapar sinar UV, katalis 0,5% CuO/SiO₂ memberikan pengaruh dalam mendegradasi senyawa congo red paling besar dibanding silika demineralisasi sebesar 61,34%, karena adanya CuO dalam SiO₂ membuat katalis CuO/SiO₂ aktif pada sinar UV.

3. Adsorpsi Congo Red dengan Sinar Visible

Proses fotodegradasi congo red menggunakan sinar visible sama seperti proses fotodegradasi congo red menggunakan sinar, tetapi sumber sinar yang digunakan untuk penyinaran katalis yaitu lampu mercury merk Philips ML 100W/220-230E27. Hasil absorbansi seluruh sampel pada berbagai variasi waktu lalu dimasukkan dalam persamaan kurva standar congo red untuk mendapatkan besar konsentrasinya sehingga hasilnya dapat dilihat pada Gambar 8.



Gambar 8. Grafik Fotodegradasi Congo Red di bawah Sinar Visible

Gambar 8 menunjukkan bahwa adanya penurunan konsentrasi congo red yang sebanding dengan bertambahnya waktu terpapar sinar tampak. Hal ini membuktikan bahwa fotodegradasi katalis silika demineralisasi, dan 0,5% CuO/SiO₂ dapat dilakukan di bawah sinar tampak. Dari gambar tersebut juga menunjukkan bahwa katalis 0,5% CuO/SiO₂ memberikan pengaruh dalam mendegradasi senyawa congo red paling besar dibanding katalis silika demineralisasi sebesar 62,27%. Hal ini dikarenakan pengaruh dari pendopingan CuO yang menyebabkan daerah kerja CuO/SiO₂ dari sinar UV hingga Visible dan membuat katalis CuO/SiO₂ semakin efektif bekerja di daerah sinar tampak. Hasil yang diperoleh sesuai dengan referensi bahwa dengan adanya katalis, maka akan meningkatkan kinerja semikonduktor dalam mendegradasi senyawa organik (Syahputra, Reo Adi ; 2016).

Kesimpulan

Berdasarkan penelitian dan analisis data yang telah dilakukan, maka dapat disimpulkan sebagai berikut :

1. Hasil preparasi CuO doped SiO₂ menunjukkan bahwa katalis bersifat kristalin. Ukuran kristal silika, silika demineralisasi, dan 0,5% CuO/SiO₂ berturut-turut sebesar 7,41 nm, 6,88 nm, dan 7,06 nm. Hasil SEM menunjukkan bahwa CuO/SiO₂ 0.5% memiliki bentuk yang paling homogen dibandingkan silika demineralisasi. Katalis SiO₂ demineralisasi memiliki energi celah pita 4.58 eV, sedangkan katalis CuO/SiO₂ 0.5% memiliki energi celah pita 3.87 eV.
2. Katalis CuO/SiO₂ 0,5% memiliki efektivitas sebesar 61,34% pada reaksi fotodegradasi congo red dengan menggunakan sumber sinar UV dan sebesar 62,27% pada sinar tampak.

Daftar Pustaka

- Arutanti, O., Abdullah, M., Hkairurrijal. Mahfudz, H. (2009). Penjernihan Air dari Pencemar Organik dengan Proses Fotokatalis pada Permukaan Titanium Dioksida (TiO₂). Jurnal Nanosains & Nanoteknologi Agustus 2009.
- Barokah, S. (2014). Aktifitas Fotokatalitik CuO/ZnO Pada Reaksi Oksidasi Fenol. Skripsi. Semarang: FMIPA Universitas Negeri Semarang.
- Becheri, A, Durr, M, Lonostro P, Bagloini P J. Synthesis and characterization of zinc oxide nanoparticles: application to textiles as UV-absorbers. J.Nanoparticle Research 2(10): (2008) 679-689.
- Day R.A. dan Underwood A.L. (2002). Analisa Kimia Kuantitatif Edisi Ke -6. Terjemah: Aloysius Hadyana Pudjaatmaka Ph D. Jakarta: Erlangga.
- Prameswari, T., 2013, Sintesis Membran Kitosan-Silika Abu Sekam Padi Untuk Dekolorisasi Zat Warna Congo Red. Skripsi. Semarang: Universitas Negeri Semarang.
- Samarasekara, P. (2010). Characterization of Low Cost P-Cu₂O/N-CuO Junction.

GESJ:Physics, ISSN 1512-1461.

- Senthuran, K. K, Sepperumal Murugesan, Santhanakrishnan Suresh, dan Samuel Paul Raj. (2013). Nanostructured CuO Thin Films Prepared through Sputtering for Solar Selective Absorbers. India: Hindiawi Publishing.
- Slamet, Arbianti, R., Marlina, E. (2006). Pengolahan Limbah Cr(VI) dan Fenol dengan Fotokatalis Serbuk TiO₂ dan CuO/TiO₂ Reaktor, 11(2); 78-85.
- Setiani, Ari. (2015). Sintesis CuO/Silika Gel Dari Pasir Kuarsa Dan Aplikasinya Pada Reaksi Oksidasi Fenol. Skripsi. Semarang: Universitas Negeri Semarang.
- Sofiyanti. (2011). Studi Efektifitas Degradasi Zat Warna Congo Red Secara Fotoelektrokatalitik. Skripsi. Depok: Universitas Indonesia.
- Syahputra, Reo Adi. (2016). Uji Degradasi Senyawa Organik Congo Red Menggunakan Elektroda Mn-TiO₂/Ti secara Fotokatalisis di Bawah Radiasi Sinar Ultra Violet-Visible. Skripsi. Kendari: Universitas Halu Oleo.
- Wardhana, W. A. 2004. Dampak Pencemaran Lingkungan Cetakan Keempat. Yogyakarta: Penerbit Andi.
- Widiarti, N., E. Ratna., F. Hamzah., D. Prasetyoko. (2011). Preparation, Characterization and catalytic activity of CuO/TS-1 on benzene hydroxylation. Makara 15: 135-147.