



Jenis Artikel: *original research*

Kinerja Fotokatalis Tunggal ZnO dan Komposit ZnO/*Reduced Graphene Oxide* (ZnO/rGO) di bawah Iradiasi Sinar Matahari untuk Mendegradasi Metilen Biru

Dwiria Wahyuni¹, Nurhasanah Nurhasanah¹, Mega Nurhanisa¹, Mariani¹

¹Program Studi Fisika Universitas Tanjungpura

Corresponding e-mail: dwiriawahyuni@physics.untan.ac.id

KATA KUNCI:

Fotodegradasi,
Metilen Biru, ZnO,
Reduced Graphene Oxide/ZnO

Diserahkan: 1 Desember 2022

Diterima: 15 Desember 2022

Diterbitkan: 31 Januari 2023

Terbitan daring: 31 Januari 2023

ABSTRAK. Fotodegradasi menggunakan fotokatalis merupakan solusi yang efisien untuk polusi air akibat pewarna. Dalam penelitian ini, kinerja fotokatalis tunggal ZnO dan komposit ZnO/*Reduced Graphene Oxide* (ZnO/rGO) telah dikaji aktivitasnya dengan menggunakan iradiasi sinar matahari. Sampel fotokatalis diberi 2 perlakuan yaitu dengan pengadukan dan tanpa pengadukan pada larutan metilen biru. Hasil penelitian menunjukkan bahwa pada iradiasi selama 30 menit, penurunan kandungan metilen biru lebih tinggi ketika sampel ditambahkan komposit ZnO/rGO dibandingkan ZnO tunggal (dengan pengadukan), yaitu sebesar 30% (ZnO/rGO) dan 9% (ZnO). Dengan demikian, kinerja fotokatalis dipengaruhi oleh penambahan rGO pada ZnO, lama iradiasi, dan adanya proses pengadukan.

1. Pendahuluan

Penurunan kualitas air akibat polusi berkontribusi pada kelangkaan air (Vörösmarty dkk., 2000). Salah satu penyebab pencemaran perairan adalah limbah pewarna dari industri tekstil (Lellis dkk., 2019; Liu, 2020). Meskipun umumnya tidak beracun, pewarna tekstil menghasilkan zat karsinogen selama proses penguraian anaerob. Oleh karenanya, dibutuhkan metode yang efisien untuk menguraikan kandungan warna dan senyawa organik dalam limbah pewarna (Mirzaeifard dkk., 2020). Metode yang cukup banyak digunakan adalah fotodegradasi, yaitu penguraian kontaminan dengan menggunakan fotokatalis dengan bantuan sinar ultraviolet (UV) maupun sinar



tampak. Fotokatalis, yang berguna untuk mempercepat reaksi kimia dalam penghilangan warna, biasanya terbuat dari bahan semikonduktor seperti TiO_2 (Ajmal dkk., 2014), ZnO (Mirzaeifard dkk., 2020; Namratha dkk., 2018), dan Fe_2TiO_5 (Vasiljevic dkk., 2020). Fotokatalis yang lebih efisien adalah zink oksida (ZnO) karena memiliki jurang pita energi yang cukup lebar, stabilitas termal dan mobilitas elektron yang tinggi, serta non toksik (Namratha dkk., 2018; Tanaka dkk., 2000). Fotokatalis ZnO mampu mendegradasi metilen biru sebesar 50% di bawah iradiasi sinar matahari (Ankamwar dkk., 2017).

Namun, semikonduktor tunggal cenderung menggumpal saat terdispersi dalam air dan mengeruhkan air. Akibatnya, efektivitas fotokatalis menjadi berkurang karena ada bagian yang tidak aktif (Houari et al., 2005). Untuk meningkatkan kinerjanya, fotokatalis dapat disisipkan material penyangga yang memiliki luas permukaan besar seperti karbon aktif dan *reduced graphene oxide* (rGO). Material rGO memiliki struktur heksagonal berupa lembaran atom karbon yang dihasilkan dari proses oksidasi kuat serbuk grafit. Penampang teoritis rGO yang aktif adalah $2600 \text{ m}^2/\text{g}$ (Zhao dkk., 2012). Komposit ZnO /karbon aktif mampu mendegradasi rhodamine B sebesar 86,84% (Bemis dkk., 2019) dan metilen biru sebesar 99% (Wismayanti dkk., 2015). Berbeda dengan penelitian sebelumnya, penelitian ini bertujuan untuk mengkaji kinerja komposit ZnO /rGO di bawah sinar matahari yang merupakan sumber cahaya polikromatik. Pemilihan sinar matahari sebagai sumber cahaya adalah karena spektrumnya yang lebar untuk mengakomodasi jurang pita energi dari ZnO .

Aktivitas fotokatalisis juga dipengaruhi oleh kecepatan pengadukan. Penurunan warna metilen biru dalam larutan yang diberikan TiO_2 adalah 89% dalam waktu 1 jam tanpa pengadukan dan 25 menit dengan pengadukan (Pirgholi-Givi dkk., 2020). Namun demikian, belum diketahui kinerja ZnO dan komposit ZnO /rGO terhadap pengaruh pengadukan. Oleh karenanya, penelitian ini juga menganalisis perbedaan degradasi metilen biru dengan dan tanpa pengadukan kontinu di bawah sinar matahari.

2. Metodologi

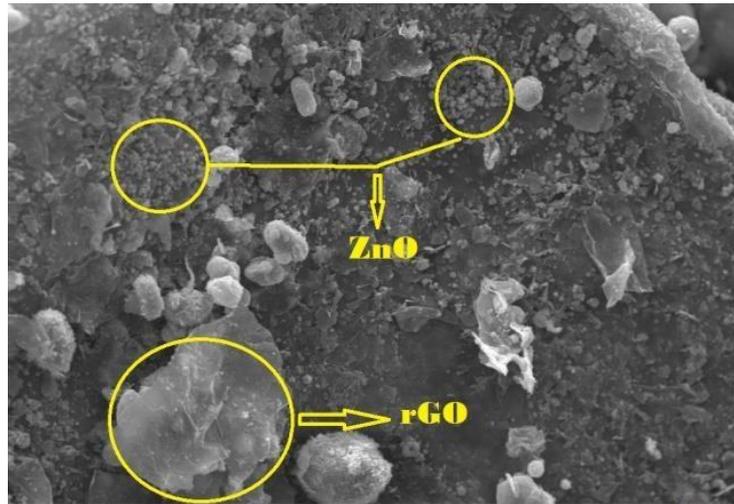
Material ZnO (Merck) digunakan sebagai sampel semikonduktor tunggal. Sementara itu, komposit ZnO /rGO disintesis dengan menggunakan grafena oksida (ITNano) yang direduksi dengan menggunakan serbuk zink (Merck). Proses sintesis ZnO /rGO dimulai dengan mengaduk serbuk grafena oksida (GO) sebanyak 2 gram dengan akuades 20 mililiter menggunakan *magnetic stirrer* selama 2 jam hingga menjadi serpihan halus. Serpihan halus GO kemudian disonikasi selama 4 jam untuk merenggangkan struktur GO. Akibatnya, suspensi GO berubah dari cair menjadi pasta. Setelah itu, suspensi ditambahkan dengan serbuk zink sebanyak 20 gram dan diaduk selama 2 jam hingga membentuk pasta ZnO /rGO, lalu dikeringkan menggunakan oven pada suhu 250°C selama 1 jam hingga membentuk komposit rGO/ ZnO 10%.

Komposit rGO/ ZnO dikarakterisasi menggunakan *scanning electron microscopy* (SEM) untuk mengetahui morfologi dari komposit. Semikonduktor ZnO dan komposit rGO/ ZnO diaplikasikan untuk proses fotodegradasi metilen biru dengan menggunakan sumber radiasi sinar matahari. Proses fotodegradasi dimulai dengan membuat larutan metilen biru 85%. Kemudian komposit rGO/ ZnO (0,8 gram) dimasukkan ke dalam larutan metilen biru (200 mililiter) untuk dilakukan iradiasi menggunakan sinar matahari. Pada penelitian ini dilakukan variasi berupa pengadukan larutan dengan *magnetic stirrer* yang akan dibandingkan dengan sampel tanpa pengadukan. Nilai adsorbansi dari sampel diuji dengan spektrofometer uv-vis.

3. Pembahasan

Morfologi permukaan komposit ZnO /rGO dilakukan dengan menggunakan SEM. Karakterisasi ini diperlukan untuk memastikan bahwa komposit terbentuk dengan baik, dengan kata lain kedua material (ZnO dan rGO) dapat teramati pada permukaan material. Mikrograf dari komposit ZnO /rGO dapat dilihat pada Gambar 1.

Morfologi permukaan GO adalah lembaran-lembaran besar yang halus meskipun terdapat kerutan, sedangkan ZnO berupa kumpulan bola-bola (Qu dkk., 2019). Komposit ZnO/rGO yang telah disintesis (Gambar 1) menunjukkan kumpulan bola-bola ZnO menempel pada serpihan GO. Dengan demikian, proses fabrikasi komposit dapat dilakukan dengan prosedur yang telah dipaparkan.



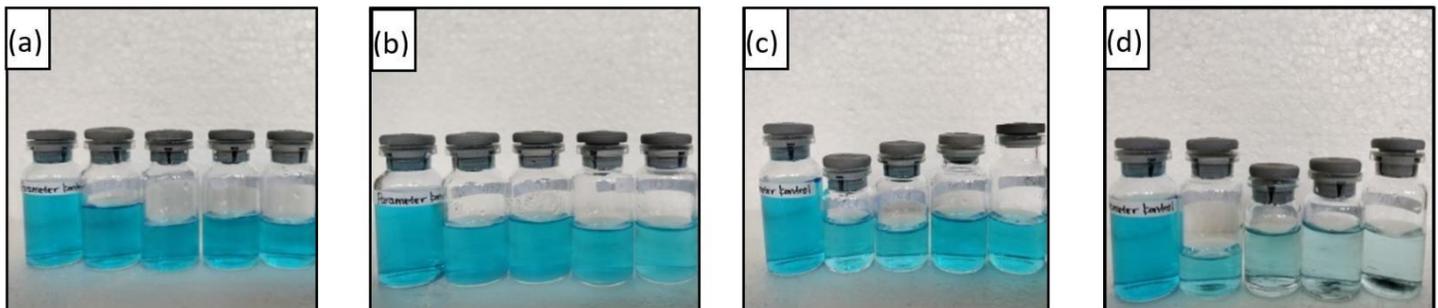
Gambar 1. Mikrograf komposit rGO/ZnO

Aktivitas fotokatalisis komposit ZnO/rGO (4 gr/L) untuk degradasi warna metilen biru dilakukan dengan menggunakan sinar matahari. Sebagai pembandingan, eksperimen fotodegradasi juga dilakukan pada ZnO (4 gr/L). Dalam penelitian ini, aktivitas fotokatalis dilihat dari persentase kandungan warna metilen biru pada sampel. Nilai persentase kandungan ini diperoleh dengan membandingkan nilai adsorbansi sampel dengan nilai adsorbansi maksimum yang terukur pada spektrofotometer uv-vis. Tabel 1 menunjukkan aktivitas fotokatalisis material ZnO dan ZnO/rGO setelah 30 menit. Pemilihan waktu sampling ini adalah karena sebagian besar proses adsorpsi terjadi dalam waktu 30 menit (Nisar dkk., 2022). Iradiasi larutan metilen biru di bawah sinar matahari menunjukkan bahwa kandungan warna pada sampel larutan yang mengalami proses pengadukan selalu lebih rendah daripada sampel tanpa proses pengadukan. Fenomena ini terjadi pada kedua jenis material dengan ZnO berbeda sekitar 9% dan komposit ZnO/rGO adalah sekitar 30%. Hal ini menunjukkan bahwa proses pengadukan memberikan perbedaan hasil yang signifikan pada kandungan zat warna. Selain itu, jika kandungan warna metilen biru pada kedua material dibandingkan setelah 30 menit, terlihat bahwa ZnO tidak dapat mengalami proses fotokatalisis di bawah sinar tampak tanpa pengadukan. Sebaliknya, ZnO/rGO mampu bekerja sebagai fotokatalis meskipun tanpa pengadukan, dengan persentase kandungan warna sebesar 74%. Jika dilakukan proses pengadukan, komposit rGO/ZnO memiliki persentase kandungan warna 44%, atau sekitar 2 kali lebih rendah daripada material tunggal ZnO (91%). Hal ini menunjukkan bahwa penambahan material penyangga dapat memperbaiki kinerja katalis semikonduktor tunggal ZnO karena adanya penambahan luas permukaan aktif.

Tabel 1. Kandungan Warna Metilen Biru setelah 2 jam iradiasi

Perlakuan	ZnO	Komposit rGO/ZnO
Tanpa pengadukan	100%	74%
Dengan pengadukan	91%	44%

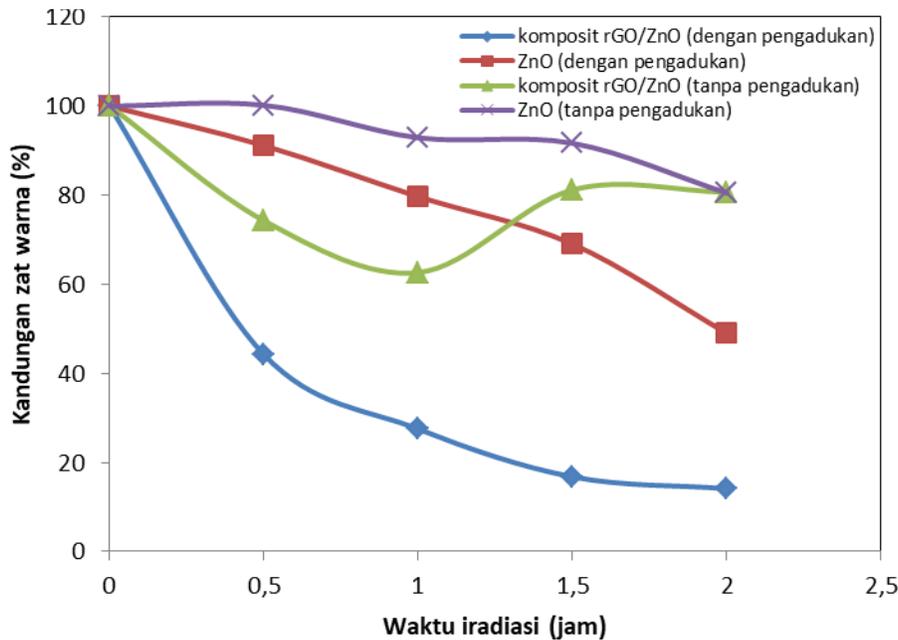
Kinerja fotokatalis dipengaruhi juga oleh jumlah waktu iradiasi. Pada penelitian ini, dilakukan juga analisis degradasi warna per 30 menit selama 2 jam. Secara visual, sampel larutan metilen biru yang diberikan fotokatalis dapat dilihat pada Gambar 2. Warna larutan metilen biru per 30 menit tidak terlihat banyak berubah kecuali pada sampel komposit ZnO /rGO dengan pengadukan (Gambar 2(d)), yaitu warna biru gelap berubah menjadi biru terang.



Gambar 2. Larutan metilen biru setelah iradiasi dengan sinar tampak dengan penambahan: (a) ZnO (tanpa pengadukan), (b) ZnO (dengan pengadukan), (c) komposit ZnO/rGO (tanpa pengadukan), dan (d) komposit ZnO/rGO (dengan pengadukan)

Pengamatan secara visual tidak dapat memberikan kesimpulan yang pasti. Oleh karenanya, uji spektrofotometri dilakukan untuk mendapatkan hasil kuantitatif. Penurunan kandungan zat warna metilen biru disajikan dalam bentuk grafik yang dapat dilihat pada Gambar 3. Secara umum terlihat bahwa terjadi penurunan warna metilen biru pada semua sampel. Namun demikian, pada komposit rGO /ZnO terjadi kenaikan persentase kandungan zat warna setelah 1,5 jam penyinaran. Tidak diketahui secara pasti penyebab fenomena ini, apakah terjadi kerusakan di permukaan fotokatalis atau kejenuhan pada komposit. Untuk mengetahui penyebabnya, tentu saja diperlukan penelitian lebih lanjut. Berdasarkan Gambar 3, dapat dilihat bahwa laju penurunan kandungan warna tercepat adalah pada sampel komposit ZnO /rGO dengan proses pengadukan, sedangkan penurunan terlama adalah pada fotokatalis tunggal ZnO pada tanpa pengadukan. Hasil ini konsisten dengan hasil yang diperoleh pada saat iradiasi 30 menit. Hal ini menunjukkan bahwa ada korelasi positif antara waktu iradiasi dan jumlah kandungan warna pada sampel.

Proses pengadukan dengan menggunakan *magnetic stirrer* merupakan pengadukan dengan frekuensi rendah (Pirgholi-Givi dkk., 2020). Pada frekuensi rendah, efisiensi fotokatalisis bergantung pada kecepatan pengadukan larutan. Oleh karenanya, jika melihat pada sampel komposit ZnO /rGO, kecepatan degradasi warna sangat tinggi pada 1 jam pertama, yaitu menurun hingga 27%. Kecepatan degradasi akan menurun bertahap akibat konsumsi fotokatalisis hingga mencapai 14% dalam waktu 2 jam. Lebih lanjut, sampel yang tidak diberikan pengadukan memiliki laju penurunan yang lebih lambat.



Gambar 3. Grafik penurunan kandungan zat warna terhadap waktu.

Berdasarkan Gambar 3, dapat dilihat bahwa semakin lama waktu penyinaran, kandungan warna semakin berkurang. Selain itu, dapat dilihat juga bahwa sampel dengan proses pengadukan memiliki penurunan kandungan warna lebih baik bila dibandingkan dengan sampel tanpa pengadukan. Berdasarkan hal ini, dapat disimpulkan bahwa pada penelitian ini, terdapat tiga faktor pendukung dalam penurunan kandungan warna metilen biru, yaitu penambahan *reduced graphene oxide* (rGO) pada zink oksida (ZnO), lamanya waktu penyinaran, dan ada tidaknya proses pengadukan (*stirring*).

4. Kesimpulan

Berdasarkan hal ini, dapat disimpulkan bahwa kinerja fotokatalis terbaik ada pada fotokatalis ZnO/rGO karena adanya penambahan luas permukaan aktif dibandingkan dengan ZnO tunggal. Efektivitas degradasi warna juga ditentukan oleh adanya proses pengadukan yang mempercepat laju degradasi warna.

Ucapan Terima Kasih

Penulis ingin mengucapkan terima kasih kepada FMIPA Universitas Tanjungpura atas pendanaan penelitian ini melalui DIPA Untan Tahun Anggaran 2022 Nomor: SP DIPA-023.17.2.677517/2022 tanggal 17 November 2021 dengan nomor kontrak 2909/UN22.8/PT.00/2022.

Daftar Pustaka

- Ajmal, A., Majeed, I., Malik, R.N., Idriss, H., Nadeem, M.A., 2014. Principles and mechanisms of photocatalytic dye degradation on TiO₂ based photocatalysts: A comparative overview. *RSC Adv.* 4, 37003-37026. <https://doi.org/10.1039/c4ra06658h>
- Ankamwar, B.G., Kamble, V.B., Annsi, J.I., Sarma, L.S., Mahajan, C.M., 2017. Solar photocatalytic degradation of methylene blue by ZnO nanoparticles. *J. Nanosci. Nanotechnol.* 17, 1185-1192. <https://doi.org/10.1166/jnn.2017.12579>
- Bemis, R., Nelson, Ngatijo, Nurjanah, S., Maghviroh, N., 2019. Sintesis dan karakterisasi fotokatalis ZnO/karbon aktif dan

- aplikasinya pada degradasi rhodamin B. *ChemPublish J.* 4, 101-113. <https://doi.org/10.22437/chp.v4i2.7936>
- Houari, M., Saidi, M., Tabet, D., Pichat, P., Khalaf, H., 2005. The Removal of 4-chlorophenol and Dichloroacetic Acid in Water Using Ti-, Zr- and Ti/Zr-Pillared Bentonites as Photocatalyst. *Am. J. Appl. Sci.* 2, 1136-1140. <https://doi.org/10.3844/ajassp.2005.1136.1140>
- Lellis, B., Fávaro-Polonio, C.Z., Pamphile, J.A., Polonio, J.C., 2019. Effects of textile dyes on health and the environment and bioremediation potential of living organisms. *Biotechnol. Res. Innov.* 3, 275-290. <https://doi.org/10.1016/j.biori.2019.09.001>
- Liu, Q., 2020. Pollution and Treatment of Dye Waste-Water. *IOP Conf. Ser. Earth Environ. Sci.* 514. <https://doi.org/10.1088/1755-1315/514/5/052001>
- Mirzaeifard, Z., Shariatnia, Z., Jourshabani, M., Rezaei Darvishi, S.M., 2020. ZnO Photocatalyst Revisited: Effective Photocatalytic Degradation of Emerging Contaminants Using S-Doped ZnO Nanoparticles under Visible Light Radiation. *Ind. Eng. Chem. Res.* 59, 15894-15911. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.0c03192>
- Namratha, K., Kullaiah, B., Deepthi, B., 2018. Photo De-colorization of Cibacron Brilliant Yellow Dye Using ZnO Photo Catalyst under Sunlight. *Prog. Petrochemical Sci.* 1, 1-5. <https://doi.org/10.31031/pps.2018.01.000505>
- Nisar, A., Saeed, M., Muneer, M., Usman, M., Khan, I., 2022. Synthesis and characterization of ZnO decorated reduced graphene oxide (ZnO-rGO) and evaluation of its photocatalytic activity toward photodegradation of methylene blue. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 29, 418-430. <https://doi.org/10.1007/s11356-021-13520-6>
- Pirgholi-Givi, G., Farjami-Shayesteh, S., Azizian-Kalandaragh, Y., 2020. The influence of irradiation intensity and stirring rate on the photocatalytic activity of titanium dioxide nanostructures prepared by the microwave-assisted method for photodegradation of MB from water. *Phys. B Condens. Matter* 578. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2019.411886>
- Qu, G., Fan, G., Zhou, M., Rong, X., Li, T., Zhang, R., Sun, J., Chen, D., 2019. Graphene-Modified ZnO Nanostructures for Low-Temperature NO₂ Sensing. *ACS Omega* 4, 4221-4232. <https://doi.org/10.1021/acsomega.8b03624>
- Tanaka, K., Padermpole, K., Hisanaga, T., 2000. Photocatalytic degradation of commercial azo dyes. *Water Res.* 34, 327-333. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(99\)00093-7](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(99)00093-7)
- Vasiljevic, Z.Z., Dojcinovic, M.P., Vujanecvic, J.D., Jankovic-Castvan, I., Ognjanovic, M., Tadic, N.B., Stojadinovic, S., Brankovic, G.O., Nikolic, M. V., 2020. Photocatalytic degradation of methylene blue under natural sunlight using iron titanate nanoparticles prepared by a modified sol-gel method: Methylene blue degradation with Fe₂TiO₅. *R. Soc. Open Sci.* 7. <https://doi.org/10.1098/rsos.200708>
- Vörösmarty, C.J., Green, P., Salisbury, J., Lammers, R.B., 2000. Global Water Resources : Vulnerability from Climate Change and Population Growth Contemporary Population Relative to Demand per Discharge. *Science (80 -)*. 289, 284-288.
- Wismayanti, D., Diantariani, N., Santi, S., 2015. Pembuatan Komposit ZnO-Arang Aktif Sebagai Fotokatalis Untuk Mendegradasi Zat Warna Metilen Biru. *J. Kim.* 9, 109-116.
- Zhao, J., Ren, W., Cheng, H.M., 2012. Graphene sponge for efficient and repeatable adsorption and desorption of water contaminations. *J. Mater. Chem.* 22, 20197-20202. <https://doi.org/10.1039/c2jm34128j>