

PREPARASI, KARAKTERISASI DAN APLIKASI $\text{Ca}_{2-x}\text{Zn}_x\text{SiO}_4$ SEBAGAI FOTOKATALIS UNTUK DEGRADASI CONGO RED

PREPARATION, CHARACTERIZATION AND APPLICATION OF $\text{Ca}_{2-x}\text{Zn}_x\text{SiO}_4$ AS A PHOTOCATALYST FOR CONGO RED DEGRADATION

Muhammad Shobirin & M. Pranjoto Utomo

Jurusan Pendidikan Kimia; FMIPA Universitas Negeri Yogyakarta

e-mail : shobirin18@gmail.com, pranjoto_utomo@uny.ac.id

Abstrak

Penelitian ini bertujuan untuk mempreparasi, mengetahui karakter $\text{Ca}_{2-x}\text{Zn}_x\text{SiO}_4$, dan aktifitas fotokatalisisnya pada degradasi *Congo red*. Tahapan yang dilakukan dalam penelitian ini yaitu preparasi material $\text{Ca}_{2-x}\text{Zn}_x\text{SiO}_4$ dilakukan dengan metode *solid state reaction*, karakterisasi material dengan XRD, SEM-EDX, UV-Vis DRS. Uji adsorpsi pada keadaan gelap dan uji fotodegradasi pada pencahayaan sinar matahari. Hasil penelitian ini menunjukkan material berhasil dipreparasi dengan metode *solid state reaction*, bersifat kristalin dengan struktur monoklinik ($P2_1/n$ $a= 9,310 \text{ \AA}$; $b= 6,7565 \text{ \AA}$; $c= 5,5059 \text{ \AA}$; $\beta= 94,46^\circ$), permukaan $\text{Ca}_{1,95}\text{Zn}_{0,05}\text{SiO}_4$ yang lebih homogen, kandungan unsur Ca, Zn, dan Si pada $\text{Ca}_{1,95}\text{Zn}_{0,05}\text{SiO}_4$ masing-masing adalah 1,94; 0,094 dan 0,95. Senyawa $\text{Ca}_{1,95}\text{Zn}_{0,05}\text{SiO}_4$ memiliki energi celah pita adalah 3,23 eV. Kemampuan degradasi *Congo red* lebih besar dibandingkan fotokatalis tanpa Zn.

Kata kunci : $\text{Ca}_{2-x}\text{Zn}_x\text{SiO}_4$, *Congo red*, fotodegradasi, *solid state reaction*.

Abstract

The objectives of this study were to synthesis, know the characters of $\text{Ca}_{2-x}\text{Zn}_x\text{SiO}_4$ and its photocatalytic activity in Congo red degradation. The steps this research are $\text{Ca}_{2-x}\text{Zn}_x\text{SiO}_4$ preparation by solid state reaction method, characterization by using XRD, SEM-EDX, and UV-Vis DRS. Dark adsorption test, and photodegradation test on sun. The result showed that material was successfully prepared using solid state reaction method, crystalline with monoclinic structure ($P2_1/n$ $a= 9,310 \text{ \AA}$; $b= 6,7565 \text{ \AA}$; $c= 5,5059 \text{ \AA}$; $\beta= 94,46^\circ$), a homogeneous $\text{Ca}_{1,95}\text{Zn}_{0,05}\text{SiO}_4$, element content in $\text{Ca}_{1,95}\text{Zn}_{0,05}\text{SiO}_4$ with atomic ratio are 1,94:0,094:0,95. $\text{Ca}_{1,95}\text{Zn}_{0,05}\text{SiO}_4$ has band gap energy 3,23 eV. The degradation activity on Congo red was greater than others.

Keywords: $\text{Ca}_{2-x}\text{Zn}_x\text{SiO}_4$, Congo red, photodegradation, solid state reaction.

PENDAHULUAN

Limbah industri tekstil merupakan dampak negatif yang ditimbulkan dari proses industri tekstil yang kian berkembang pesat. Zat warna yang terkandung dalam limbah cair industri tekstil merupakan suatu senyawa organik yang memiliki struktur aromatik, sehingga sulit terdegradasi secara alami, tidak ramah lingkungan, sulit terurai dan bersifat resisten dan toksik [1]. *Congo red* memiliki sifat toksik yang cukup tinggi sehingga keberadaan zat warna ini dalam lingkungan perairan dapat mengganggu ekosistem yang ada [2].

Fotodegradasi merupakan proses penguraian senyawa organik menjadi senyawa yang lebih sederhana dengan menggunakan bantuan energi foton dan radiasi sinar *ultraviolet* (UV). Sinar radiasi yang energinya sesuai atau lebih besar dari energi celah pita fotokatalis tersebut dapat menguraikan zat warna menjadi komponen-komponen yang lebih sederhana dan lebih aman bagi lingkungan [3]. Metode fotodegradasi lebih murah, hemat energi dan bebas polusi karena dapat

memanfaatkan sinar matahari [4]. Reaksi fotokatalitik dapat mendegradasi limbah organik maupun anorganik dan mengubah senyawa menjadi lebih aman [5].

Oksida logam ZnO merupakan salah satu bahan semikonduktor yang penting sebagai fotokatalis dalam teknologi fotodegradasi. Oksida ZnO memiliki energi celah yang hampir sama dengan TiO₂ yaitu sebesar 3,2-3,4 eV [6], [7], [8]. Secara luas sistem ZnO-CaO digunakan dalam bidang material lanjutan, memiliki potensial untuk mencapai celah pita yang lebar [9]. Sampel fasa tunggal dari Ca_{2-x}M_xSiO₄, M = Mg dan Sr, dengan struktur β-Ca₂SiO₄ berhasil dibuat dari CaCO₃, SiO₂, dan MCO₃ menggunakan metode *solid state reaction* dalam pemanasan berkepanjangan pada suhu 950°C [10].

Dalam penelitian ini, preparasi Ca_{2-x}Zn_xSiO₄ dengan metode *solid state* atau reaksi padat-padat. Hasil preparasi di karakterisasi dengan XRD, SEM-EDX, UV-Vis DRS. Uji aktivitas adsorpsi dalam keadaan gelap dan fotodegradasi *congo red* dengan pencahayaan sinar matahari.

METODE PENELITIAN

Bahan yang digunakan adalah akuades, CaCO_3 , SiO_2 , $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, *Congo red*, etanol dan aseton. Instrumen yang digunakan *X-Ray Diffraction* (XRD) Rigaku Miniflex 600 untuk mengidentifikasi parameter kisi kristal, *UV-Vis Diffuse Reflectance Spectroscopy* (UV-Vis DRS) *Pharmaspec* 1700 untuk mengetahui absorbansi dan energi celah pita, *Scanning Elektron Microscopy Elektron Dispersive X-Ray Analyzer* (SEM-EDX) Hitachi tipe SU 3500 untuk mengetahui morfologi permukaan sampel dan mengetahui kandungan unsur dari sampel.

Preparasi Senyawa $\text{Ca}_{2-x}\text{Zn}_x\text{SiO}_4$

Senyawa $\text{Ca}_{2-x}\text{Zn}_x\text{SiO}_4$ dipreparasi menggunakan metode *solid state reaction* dan dihitung massa yang dibutuhkan secara Stoikiometri. Senyawa CaCO_3 , SiO_2 , dan $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ dicampur dan ditambahkan aseton serta dilakukan homogenisasi dengan lumpang alu porselin hingga menjadi *bulk*. *Bulk* dimasukkan ke dalam kruss alumina dan dikalsinasi dengan *muffle*

furnace pada temperatur 950°C selama 4 jam. Senyawa hasil kalsinasi dikeluarkan dan dihaluskan dengan lumpang alu porselin. Senyawa hasil kalsinasi dianalisis menggunakan Difraktometer Sinar-X (XRD), *UV-Vis Diffuse Reflectance Spectroscopy* (UV-Vis DRS), dan SEM-EDX.

Pembuatan Larutan Standar *Congo red*

Sejumlah 0,25 gr *Congo red* dilarutkan ke dalam akuades pada labu ukur 250 mL hingga tanda batas sehingga didapatkan larutan induk 1000 ppm. Larutan Induk diencerkan menjadi 1, 2, 4, 6, 8, 10, dan 12 ppm untuk membuat larutan standar. Larutan Standar diukur panjang gelombang larutan standar dan membuat kurva standar dengan spektrofotometer UV-Vis.

Uji Aktivitas Fotokatalis

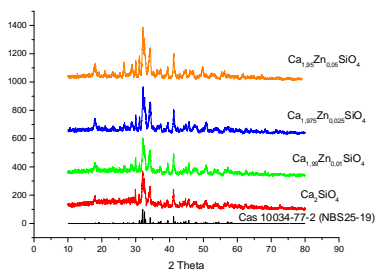
Sejumlah 0,02 gram senyawa $\text{Ca}_{2-x}\text{Zn}_x\text{SiO}_4$ masing-masing dimasukkan ke dalam 7 buah tabung reaksi dan ditambahkan 10 ml larutan *Congo red*, serta diletakkan dalam *shaker* dan dilakukan penyinaran di bawah sinar matahari dengan variasi waktu 0, 5, 10, 20, 40,

80, dan 120 menit. Langkah yang sama dilakukan dalam kondisi gelap. Hasil penyinaran dilakukan pengukuran besar absorbansi dengan spektroskopi *Spectronic 20*.

HASIL DAN DISKUSI

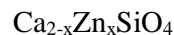
Hasil preparasi senyawa $\text{Ca}_{2-x}\text{Zn}_x\text{SiO}_4$ metode *solid state reaction* pada temperatur 950°C selama 4 jam menghasilkan serbuk berwarna putih. Hal ini dikarenakan hilangnya senyawa karbon dioksida (CO_2), nitrit (NO_2), dan hidrat (H_2O) sehingga oksida-oksida berikatan menjadi senyawa $\text{Ca}_{2-x}\text{Zn}_x\text{SiO}_4$. Hasil preparasi senyawa $\text{Ca}_{2-x}\text{Zn}_x\text{SiO}_4$ Difraktometer Sinar-X (XRD), UV-Vis *Diffuse Reflectance Spectroscopy* (UV-Vis DRS), dan SEM-EDX.

Analisis dilakukan menggunakan alat difraktometer sinar-X (XRD) menggunakan sumber radiasi Cu-K α 1,5046 Å, pada 2θ antara 2° sampai 80° dengan tegangan 40 kW dan arus 150 mA.

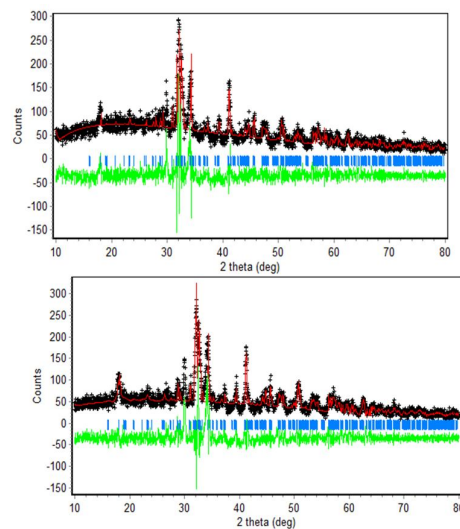


Intensitas relatif tidak signifikan untuk semua difraktogram.

Gambar 1. Difraktogram



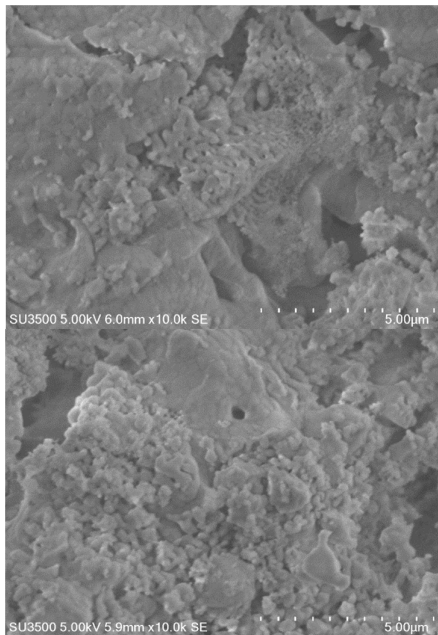
Berdasarkan Gambar 1 pola difraktogram sempit dan tinggi menunjukkan senyawa $\text{Ca}_{2-x}\text{Zn}_x\text{SiO}_4$ bersifat kristalin. Hasil tersebut sesuai dengan teori pada data *Standard X-ray Diffraction Powder Patterns* NBS25-19 CAS No. 10034-77-2 senyawa *Calcium Silicate (Larnite)* memiliki puncak yang khas pada 2θ : $32,05^\circ$; $32,14^\circ$; $32,59^\circ$; $39,48^\circ$; $41,21^\circ$; dan $45,75^\circ$. Hasil pencocokan ini menunjukkan bahwa sampel yang diujikan memiliki struktur monoklinik dengan *space group* $P2_1/n$, parameter kisi $a=9,310 \text{ \AA}$; $b=6,7565 \text{ \AA}$; $c=5,5059 \text{ \AA}$; $\beta=94,46^\circ$ sesuai dengan kesamaan sudut 2θ [11]. Penghalusan struktur



senyawa menggunakan program Rietica.

Gambar 2. $\text{Ca}_{2-x}\text{Zn}_x\text{SiO}_4$. X= 0(atas), 0,05 (bawah)
 Ukuran kristal $\text{Ca}_{2-x}\text{Zn}_x\text{SiO}_4$ dapat dihitung menggunakan persamaan Debye-Scherrer yaitu $D_{hkl} = K\lambda / (\beta_{hkl} \cos\theta)$ [12] dan diperoleh ukuran $\text{Ca}_2\text{SiO}_4 = 135,35 \text{ nm}$; $\text{Ca}_{1,99}\text{Zn}_{0,01}\text{SiO}_2 = 128,58 \text{ nm}$; $\text{Ca}_{1,975}\text{Zn}_{0,025}\text{SiO}_4 = 102,85 \text{ nm}$; $\text{Ca}_{1,95}\text{Zn}_{0,05}\text{SiO}_4 = 89,59 \text{ nm}$. Ukuran kristal yang dihasilkan merupakan golongan nanokristal sesuai dengan ukuran nanopartikel (70-200nm) [13].

Sampel dianalisis pada perbesaran 10.000x dengan tegangan 5 kV SEM mikrograf senyawa

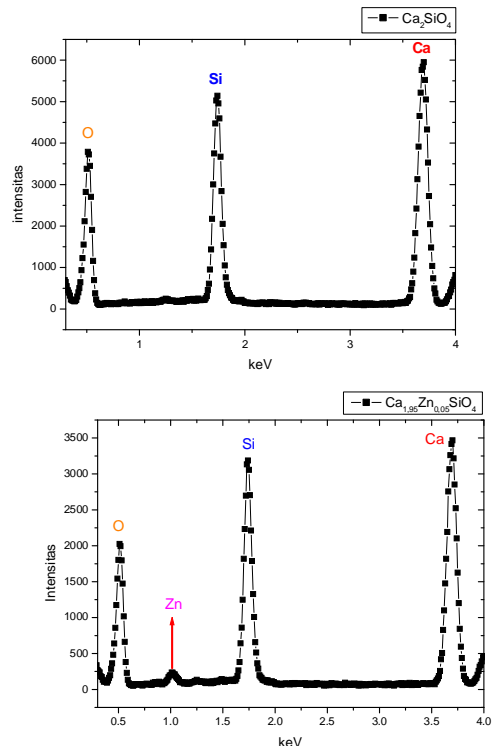


$\text{Ca}_{2-x}\text{Zn}_x\text{SiO}_4$

Gambar 3. SEM dari $\text{Ca}_{2-x}\text{Zn}_x\text{SiO}_4$, X= 0 (atas); 0,05 (bawah)

Morfologi Ca_2SiO_4 berupa butiran memanjang dan saling berikatan dengan ukuran sekitar 5-13 μm diduga sebagai silika dan kalsium oksida yang berikatan. Morfologi senyawa $\text{Ca}_{1,95}\text{Zn}_{0,05}\text{SiO}_4$ berupa butiran-butiran kecil menggumpal dengan ukuran sekitar 2-5 μm . Morfologi senyawa ini nampak lebih homogen dibandingkan Ca_2SiO_4 .

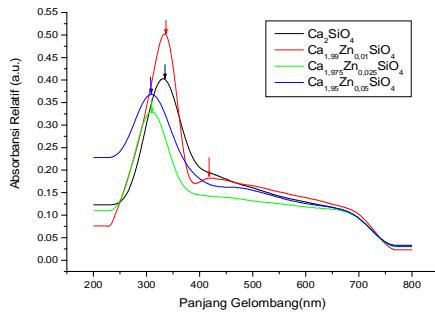
Komponen penyusun senyawa $\text{Ca}_{2-x}\text{Zn}_x\text{SiO}_4$ berdasarkan analisis EDX.



Gambar 4. Senyawa $\text{Ca}_{2-x}\text{Zn}_x\text{SiO}_4$,
X= 0 (atas); 0,05 (bawah)

Senyawa Ca_2SiO_4 teramati adanya komponen Ca, Si, dan O, sedangkan atom Zn teramati pada $\text{Ca}_{1,95}\text{Zn}_{0,05}\text{SiO}_4$. Rasio atom komponen penyusun masing-masing senyawa $\text{Ca}_{2-x}\text{Zn}_x\text{SiO}_4$ yaitu Ca_2SiO_4 (2,04:0,92); dan $\text{Ca}_{1,95}\text{Zn}_{0,05}\text{SiO}_4$ (1,94:0,094: 0,95).

Karakterisasi UV-Vis DRS digunakan untuk mengetahui energi celah pita dari material dan absorbansi atau kemampuan katalis untuk menyerap cahaya.

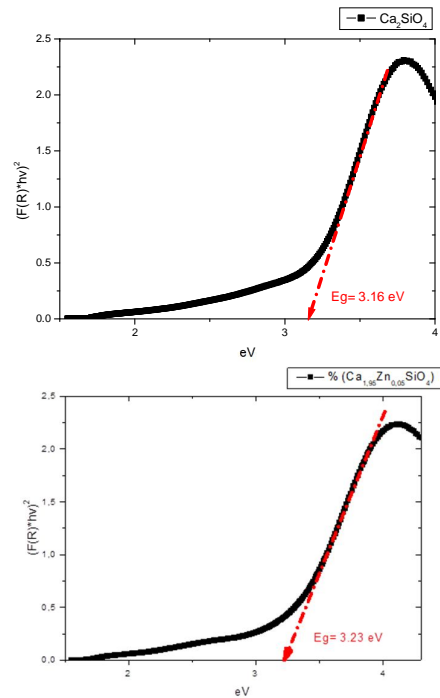


Gambar 5. Hasil karakterisasi UV-Vis senyawa $\text{Ca}_{2-x}\text{Zn}_x\text{SiO}_4$

Energi celah pita dari masing-masing material dapat diperoleh dengan cara menghubungkan grafik hubungan E_g (eV) dengan faktor *Kubelka-Munk* $(F(R) \cdot hv)^2$.

Energi celah pita antara Ca_2SiO_4 ; $\text{Ca}_{1,99}\text{Zn}_{0,01}\text{SiO}_4$; $\text{Ca}_{1,975}\text{Zn}_{0,025}\text{SiO}_4$,

dan $\text{Ca}_{1,95}\text{Zn}_{0,05}\text{SiO}_4$ dengan nilai masing-masing 3,15 eV; 3,30 eV; 3,31 eV; dan 3,23 eV. Hal tersebut dikarenakan adanya penambahan Zn pada sampel tersebut yang mempengaruhi besar kecilnya energi celah pita. Hasil tersebut sesuai dengan teori bahwa ZnO memiliki



energi celah pita sekitar 3,2-3,4 eV [14].

Gambar 6. Energi celah pita

$\text{Ca}_{2-x}\text{Zn}_x\text{SiO}_4$, X= 0 (atas);
0,05 (bawah)

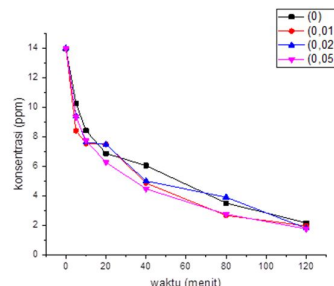
Panjang gelombang maksimum *Congo red* sebesar 498,30 nm dengan absorbansi 0,437. Kurva

kalibrasi diperoleh dengan memplotkan konsentrasi dengan absorbansi sehingga dihasilkan persamaan garis lurus : $y = 0,03549x - 0,00196$ dan $R^2 = 0,99949$.

Adsorpsi pada keadaan gelap dengan variasi waktu diperoleh hasil. $\text{Ca}_{1,95}\text{Zn}_{0,05}\text{SiO}_4$ memiliki penurunan konsentrasi yang lebih besar daripada katalis lainnya. Penurunan konsentrasi *Congo red* dipengaruhi oleh penambahan Zn yang semakin banyak.

Fotodegradasi *Congo red* dilakukan dengan menggunakan katalis Ca_2SiO_4 , $\text{Ca}_{1,99}\text{Zn}_{0,01}\text{SiO}_4$, $\text{Ca}_{1,975}\text{Zn}_{0,025}\text{SiO}_4$, dan $\text{Ca}_{1,95}\text{Zn}_{0,05}\text{SiO}_4$ dengan variasi lama waktu penyinaran yaitu 0, 5, 10, 20, 40, 80, dan 120 menit. Sinar matahari digunakan sebagai sumber foton karena sinar matahari memiliki daerah serapan UV dan Sinar Tampak sehingga dapat membantu dalam proses fotokatalitik. Absorbansi diukur pada panjang gelombang 498 nm menggunakan *spectronic 20*. Hasil absorbansi tersebut lalu dimasukkan dalam persamaan kurva standar *Congo red*

untuk mendapatkan konsentrasi dari variasi waktu degradasi *Congo red*.



Gambar 7. Degradasi *Congo red*

Gambar 7 menunjukkan bahwa Degradasi terhadap *Congo red* semakin turun seiring lama waktu terpapar sinar matahari. Katalis $\text{Ca}_{1,95}\text{Zn}_{0,05}\text{SiO}_4$ memberikan pengaruh dalam mendegradasi senyawa *Congo red* paling besar dibanding katalis lainnya, dikarenakan jumlah penambahan Zn semakin banyak dan katalis tersebut aktif pada daerah serapan sinar UV.

KESIMPULAN

Senyawa $\text{Ca}_{2-x}\text{Zn}_x\text{SiO}_4$ berhasil di preparasi dengan metode *solid state*. Senyawa $\text{Ca}_{2-x}\text{Zn}_x\text{SiO}_4$ mempunyai struktur kristal monoklinik $P2_1/n$. Permukaan $\text{Ca}_{1,95}\text{Zn}_{0,05}\text{SiO}_4$ berbentuk butiran semakin homogen. Komponen Zn terdapat pada $\text{Ca}_{1,95}\text{Zn}_{0,05}\text{SiO}_4$.

Energi celah pita $\text{Ca}_{1,95}\text{Zn}_{0,05}\text{SiO}_4$ sebesar 3,32 eV. Aktivitas fotokatalis yang paling efektif adalah senyawa $\text{Ca}_{1,95}\text{Zn}_{0,05}\text{SiO}_4$.

PUSTAKA

- [1] D. E. Puspitasari, "Dampak Pencemaran Air Terhadap Kesehatan Lingkungan Dalam Perspektif Hukum Lingkungan (Studi Kasus Sungai Code Di Kelurahan Wirogunan Kecamatan Mergangsan Dan Kelurahan Prawirodirjan Kecamatan Gondomanan Yogyakarta," *Mimb. Huk.*, vol. 21, no. 1, pp. 23–34, 2007.
- [2] V. A. Sakkas, A. Islam, C. Stalikas, and T. A. Albanis, "Photocatalytic degradation using design of experiments : A review and example of the Congo red degradation," *J. Hazard. Mater.*, vol. 175, pp. 33–44, 2010.
- [3] I. G. A. A. Saraswati, N. P. Diantariani, and P. Suarya, "Fotodegradasi Zat Warna Tekstil Congo Red dengan Fotokatalis ZnO-Arang Aktif dan Sinar Ultraviolet (UV)," *J. Kim.* 9, vol. 2, pp. 175–182, 2015.
- [4] E. Wahyu and P. Dini, "Degradasi Metilen Biru Menggunakan Fotokatalis ZnO-Zeolit," *Chem. Progr.*, vol. 7, no. 1, pp. 29–33, 2014.
- [5] M. Movahedi and A. R. Mahjoub, "Iranian Chemical Society Photodegradation of Congo Red in Aqueous Solution on ZnO as an Alternative Catalyst to TiO_2 ," vol. 6, no. 3, pp. 570–577, 2009.
- [6] I. O. Wulandari, S. Wardhani, and D. Purwonugroho, "Sintesis dan Karakterisasi Fotokatalis ZnO pada Zeolit," vol. 1, no. 2, pp. 241–247, 2014.
- [7] Z. Fan and J. G. Lu, "Zinc Oxide Nanostructures : Synthesis and Properties," vol. 5, no. 10, 2005.
- [8] K. Omri, J. El Ghouli, A. Alyamani, C. Barthou, and L. El Mir, "Luminescence

- properties of green emission of $\text{SiO}_2 / \text{ZnO} : \text{Mn}$ nanocomposite prepared by sol – gel method,” *Phys. E Low-dimensional Syst. Nanostructures*, vol. 53, pp. 48–54, 2013.
- [9] L. Xia, Z. Liu, and P. Taskinen, “Phase Equilibrium Study of the $\text{CaO} - \text{ZnO}$ System,” vol. 3815, pp. 3809–3815, 2016.
- [10] anti kolonial Prodjosantoso and B. Kennedy, “Synchrotron X-ray diffraction studies of $\beta - \text{Ca}_{2-x}\text{M}_x\text{SiO}_4$ ($\text{M} = \text{Mg}$ and Sr),” *Turkish J. Chem.*, pp. 548–558, 2017.
- [11] M. C. Morris, H. F. McMurdie, E. H. Evans, B. Paretzkin, H. S. Parker, and N. P. Pyrras, *Standard X-ray Diffraction Powder Patterns*, NBS Monogra. Washington, DC: Department of Commerce, National Bureau of Standard, 1982.
- [12] U. Holzwarth and N. Gibson, “The Scherrer equation versus the ‘ Debye – Scherrer equation ,”” *Nature Nanotechnol.*, vol. 6, no. September, p. 534, 2011.
- [13] M. Gaumet, A. Vargas, R. Gurny, and F. Delie, “Nanoparticles for drug delivery : The need for precision in reporting particle size parameters,” vol. 69, pp. 1–9, 2008.
- [14] H. Yang, Y. Xiao, K. Liu, and Q. Feng, “Chemical Precipitation Synthesis and Optical Properties of ZnO/SiO_2 Nanocomposites,” *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 1596, pp. 1591–1596, 2008.