PREPARASI NANOKOMPOSIT ZnO/TiO_2 DENGAN METODE SONOKIMIA SERTA UJI AKTIVITASNYA UNTUK FOTODEGRADASI FENOL

TUGAS AKHIR 2

Disusun dalam rangka penyelesaian Studi Strata 1
untuk memperoleh gelas sarjana sains

Oleh
Diah Lestari S
4350407063
Kimia S1

JURUSAN KIMIA
FAKULTAS MATEMATIKA DAN ILMU PENGETAHUAN ALAM
UNIVERSITAS NEGERI SEMARANG
2011

PERSETUJUAN PEMBIMBING

Tugas akhir II ini telah disetujui oleh Pembimbing untuk diajukan ke Sidang Panitia Ujian Tugas Akhir II Jurusan Kimia, Fakultas Matematika Dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Negeri Semarang.

Semarang, 10 Oktober 2011

Pembimbing I	Pembimbing II
Drs. Wisnu Sunarto, M.Si.	Drs.Eko Budi Susatyo, M.Si.
NIP. 19520729 198403 1 001	NIP. 19651111 199003 1 003

UNIVERSITAS NEGERI SEMARANG
PERPUSTAKAAN
UNNES

HALAMAN PENGESAHAN

Tugas Akhir II yang berjudul:

Preparasi Nanokomposit ZnO/TiO_2 dengan Metode Sonokimia serta Uji Aktivitasnya untuk Fotodegradasi Fenol

Di susun oleh:

Nama : Diah Lestari S

NIM : 4350407063

Telah dipertahankan dihadapan Sidang Panitia Ujian Tugas Akhir II Jurusan Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Negeri Semarang pada hari Kamis tanggal 10 November 2011.

Panitia Ujian,

Ketua	Sekretaris
Prof. Dr. Wiyanto, M. Si. NIP. 19631012 198803 1 001	Drs. Sigit Priatmoko, M. Si. NIP. 19650429 199103 1 001

Ketua Penguji

Ir. Sri Wahyuni, M. Si.
NIP. 19651228 199102 2 001

Anggota Penguji/ Pembimbing Utama	Anggota Penguji/ Pembimbing Pendamping
Drs. Wisnu Sunarto, M.Si. NIP. 19520729 198403 1 001	Drs.Eko Budi Susatyo, M.Si. NIP. 19651111 199003 1 003

UNIVERSITAS NEGERI SEMARANG
PERPUSTAKAAN
UNNES

PERNYATAAN

Penulis menyatakan bahwa yang tertulis di dalam Tugas Akhit II yang berjudul: Preparasi Nanokomposit ZnO/TiO_2 dengan Metode Sonokimia Serta Uji Aktivitasnya untuk Fotodegradasi Fenol

Di susun oleh:

Nama : Diah Lestari S

NIM : 4350407063

Benar-benar hasil karya penulis sendiri, bukan jiplakan dari karya tulis orang lain, baik sebagian atau seluruhnya. Pendapat atau temuan orang lain yang terdapat dalam Tugas Akhir II ini dikutip atau dirujuk berdasarkan kode etik ilmiah.

Semarang, 10 Oktober 2011
Penulis

Diah Lestari S
NIM. 4350407063

UNIVERSITAS NEGERI SEMARANG
PERPUSTAKAAN
UNNES

MOTTO DAN PERSEMBAHAN

MOTTO:

- *Kesuksesan yang terbesar adalah keberhasilan menerima diri sendiri (Ben Sweet)*
- *Jarang sekali ada orang yang tak pernah berkecil hati, jawaban atas dilema ini berpusat pada satu kata : ketekunan (Liane Cordes)*
- *Semangat adalah aset terbesar di seluruh dunia. Ia mengalahkan uang, kekuasaan dan pengaruh (Henry Chester)*
- *Jalan menuju kearifan sebenarnya mudah dan sederhana untuk diungkapkan : melakukan kesalahan dan melakukan kesalahan lagi, tapi semakin jarang dan semakin jarang lagi (Piet Hein)*

PERSEMBAHAN

Dengan segala kerendahan hati dan sepenuh hati, karya ini ku persembahkan untuk:

1. Ibunda dan Ayahanda yang senantiasa mencurahkan kasih sayang, do'a dan dukungannya selama ini.
2. Kakakku Mas Ichsan dan Mas Labib terima kasih atas semangat, dukungan dan do'anya.
3. Teman-teman kimia 2007 teman seperjuangan terima kasih atas bantuannya.
4. Semua orang yang mengenalku.

KATA PENGANTAR

Alhamdulillah, segala puji dan syukur penulis panjatkan kepada Allah SWT atas limpahan rahmat dan karunia-Nya, sehingga penulis dapat menyelesaikan Tugas Akhir II dengan judul Preparasi Nanokomposit ZnO/TiO_2 dengan Metode Sonokimia Serta Uji Aktivitasnya untuk Fotodegradasi Fenol.

Pada kesempatan ini, penulis mengucapkan terima kasih kepada semua pihak yang telah membantu, baik dalam penelitian maupun penyusunan Tugas Akhir II. Ucapan terima kasih penulis sampaikan kepada:

1. Rektor Universitas Negeri Semarang.
2. Dekan Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Negeri Semarang.
3. Ketua Jurusan Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Negeri Semarang.
4. Bapak Drs. Wisnu Sunarto, M.Si. selaku dosen pembimbing I yang telah memberikan ilmu, petunjuk dan bimbingan dengan penuh kesabaran sehingga Tugas Akhir II ini dapat terselesaikan.
5. Bapak Drs. Eko Budi Susatyo, M.Si. selaku dosen pembimbing II yang telah memberikan motivasi, bimbingan, pengarahannya dan bantuan baik materiil maupun spiritual sehingga Tugas Akhir II ini menjadi lebih baik.
6. Ibu Ir. Sri Wahyuni, M. Si. selaku penguji utama yang telah memberikan pengarahan, motivasi dan bimbingan dalam penyusunan Tugas Akhir II ini.
7. Bapak dan Ibu Dosen Jurusan Kimia FMIPA UNNES yang memberikan bekal ilmu kepada penulis.

PERPUSTAKAAN UNNES

8. Kepada Bapak, Ibu atas bantuan do'a dan finansial sehingga Tugas Akhir II ini berjalan lancar.
9. Mas Ichsan dan Mas Labib yang telah membimbing dari awal sampai bisa terselesaikannya Tugas Akhir II ini.
10. Yulinar, Fitri, Wahda, Novia, Fika serta teman-teman satu angkatan 2007 yang telah memotivasi dalam penyelesaian Tugas Akhir II ini.
11. Semua pihak yang terkait yang tidak dapat penulis sebutkan satu persatu, yang telah membantu dalam penyusunan Tugas Akhir II ini.

Demikian ucapan terima kasih dari penulis, mudah-mudahan Tugas Akhir II ini dapat bermanfaat dan dapat memberikan konstribusi positif bagi perkembangan ilmu pengetahuan dalam dunia penelitian.

Semarang, Oktober 2011

Penulis

PERPUSTAKAAN
UNNES

ABSTRAK

Diah Lestari S, 2011. *Preparasi Nanokomposit ZnO/TiO_2 dengan Metode Sonokimia serta Uji Aktivitasnya untuk Fotodegradasi Fenol*. Tugas Akhir II. Jurusan Kimia, Program Studi Kimia, Fakultas Metematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Negeri Semarang.Pembimbing I: Drs.Wisnu Sunarto, M.Si., Pembimbing II: Drs. Eko Budi Susatyo, M.Si.

Kata Kunci: Nanokomposit, ZnO/TiO_2, Sonokimia, Fotokatalisis

Telah dilakukan sintesis dan karakterisasi nanokomposit ZnO/TiO_2 dengan metode sonokimia. Semikonduktor TiO_2 dan ZnO berpotensi tinggi dan dapat memaksimalkan reaksi fotokatalitik. Tujuan penelitian ini adalah mengetahui pengaruh dopan ZnO pada struktur kristal nanokomposit ZnO/TiO_2, nilai *band gap* dan pengaruh ukuran kristalnya terhadap fotodegradasi fenol. Prosedur kerjanya senyawa prekursor diiradiasi dengan waktu sonikasi 45 menit dengan variasi dopan ZnO 1%; 3% dan 5% mol. Katalis dikalsinasi pada suhu 500^oC selama 3 jam. Nanokomposit ZnO/TiO_2 dikarakterisasi menggunakan *X-Ray Diffraction* (XRD) untuk mengetahui struktur kristal katalis, *Diffuse Reflectance Ultra Violet* (DR-UV) untuk mengetahui nilai *band gap* katalis dan *Energy Dispersive X-ray Scanning Elektron Microscope* untuk mengetahui morfologi kristal dan % Zn yang terdopankan. Uji aktivitas katalis pada fotodegradasi fenol digunakan analisis dengan Spektrofotometer UV-VIS. Dari data XRD diperoleh pola difraksi nanokomposit ZnO/TiO_2 mirip dengan pola difraksi TiO_2 anatase. Nanokomposit ZnO/TiO_2 memiliki ukuran kristal sekitar 23-17nm. Nanokomposit ZnO/TiO_2 hasil sintesis memiliki *band gap* sebesar 3,31; 3,35 dan 3,42 eV. Dari data tersebut dopan ZnO 5% menunjukkan nilai energi *gap* yang paling tinggi. Berdasarkan foto SEM morfologi permukaan ZnO/TiO_2 dapat terlihat dengan bentuk semi bulat yang mendekati homogen. Data SEM-EDX menunjukkan komposisi Zn yang masuk dalam kristal ZnO/TiO_2 lebih dari 50%. Uji aktivitas katalis diperoleh data prosentase degradasi 76%; 85% dan 95%. Dari penelitian ini disimpulkan bahwa pengaruh dopan ZnO tidak mengubah struktur kristal TiO_2 tetapi mempengaruhi ukuran agregat kristal menjadi semakin kecil sehingga katalis ZnO/TiO_2 dikatakan baik dalam mendegradasi fenol.

ABSTRACT

Diah Lestari S, 2011. *Preparation of ZnO/TiO_2 Nanocomposite by Sonochemical Method and Test Activities of Phenol Photodegradation*. Final Project 2, Chemistry Major, Chemistry Department. Faculty of Mathematics and Sciences, Semarang State University. Supervisor I: Drs. Wisnu Sunarto, M.Si., Supervisor II: Drs. Eko Budi Susatyo, M.Si.

Keywords: Nanocomposite , ZnO/TiO_2, Sonochemical, Photocatalytic

ZnO/TiO_2 nanocomposite were synthesized and characterized by sonochemical method. TiO_2 and ZnO semiconductors have high potential and they can maximized the photocatalytic reaction. The purpose was determine effect of ZnO dopants on the crystal structure ZnO/TiO_2 nanocomposite, *band gap* and crystal size on the photodegradation of phenol. Precursor compounds irradiated for a 45 minutes and ZnO variations are 1%; 3% and 5% mol. Then it calcinated at a temperature of 500°C for a 3 hours. ZnO/TiO_2 nanocomposite were characterized using X-Ray Diffraction (XRD) knew the structure of catalyst, the Diffuse Reflectance Ultra Violet (DR-UV) knew the *band gap* and the Energy Dispersive X-ray Scanning Electron Microscope (SEM-EDX) knew the crystal morphology and %Zn dopants. ZnO/TiO_2 nanocomposite were applicated for the photodegradation of phenol using UV-Vis spectrophotometer. The XRD showed that diffraction of ZnO/TiO_2 nanocomposite was similar TiO_2 was anatase phase. ZnO/TiO_2 nanocomposite have crystal size of about 23-17 nm. ZnO/TiO_2 nanocomposite have band gap of 3,31; 3,35 and 3,42 eV. ZnO 5% dopant has the highest energy gap. SEM images ZnO/TiO_2 surface morphology can be seen a semi-spherical shape is close to homogeneous. SEM-EDX showed that the composition of Zn into the crystal ZnO/TiO_2 more than 50%. ZnO/TiO_2 nanocomposite can degradation 76%; 85% and 95%. From this study it can be concluded that the effect of ZnO dopant does not change the crystal structure of TiO_2 but affect the aggregate size becomes smaller crystals so ZnO/TiO_2 nanocomposite was effective to the degradation phenol.

DAFTAR ISI

HALAMAN JUDUL i
PERSETUJUAN PEMBIMBING ii
HALAMAN PENGESAHAN iii
PERNYATAAN iv
MOTTO DAN PERSEMBAHAN v
KATA PENGANTAR vi
ABSTRAK viii
ABSTRACT ix
DAFTAR ISI x
DAFTAR GAMBAR xii
DAFTAR GRAFIK xiii
DAFTAR TABEL xiv
DAFTAR LAMPIRAN xv

BAB 1. PENDAHULUAN 1
1.1. Latar Belakang 1
1.2. Permasalahan 4
1.3. Tujuan Penelitian 4
1.4. Manfaat Penelitian 5

BAB 2. TINJAUAN PUSTAKA 6
2.1. Semikonduktor 6
2.2. Semikonduktor TiO_2 8
2.3 Zink Oksida (ZnO) Sebagai Dopan 10
2.4 Metode Sonokimia dalam Preparasi Material Oksida 11
2.5 Senyawa Fenol 13
2.6 Mekanisme Reaksi Fotokatalitik ZnO/TiO_2 terhadap Fenol 14
2.7 Spektrofotometer UV Visible 18
2.8 Kristalinitas dengan Analisis Difraksi Sinar X (XRD) 19

2.9 Fotomorfologi Kristal dengan *Scanning Electron Microscopy* (SEM)..... 22

BAB 3. METODE PENELITIAN..... 25
3.1. Populasi dan Sampel..... 25
3.2. Variabel Penelitian..... 25
3.3. Alat dan Bahan..... 26
3.4. Cara Kerja..... 27
3.4.1. Preparasi Nanokomposit 1% mol ZnO/TiO_2..... 27
3.4.2. Preparasi Nanokomposit 3% mol ZnO/TiO_2..... 27
3.4.3. Preparasi Nanokomposit 5%mol ZnO/TiO_2..... 28
3.4.4. Karakterisasi Nanokomposit ZnO/TiO_2..... 28
3.4.5. Pembuatan Kurva Kalibrasi Larutan Fenol..... 29
3.4.6. Uji Aktivitas Nanokomposit ZnO/TiO_2 dalam mendegradasi Fenol..... 30

BAB 4. HASIL PENELITIAN DAN PEMBAHASAN..... 31
4.1. Preparasi Nanokomposit ZnO/TiO_2..... 31
4.2. Karakterisasi Nanokomposit ZnO/TiO_2..... 32
4.2.1. *X-Ray Diffraction* (XRD)..... 32
4.2.2. *Diffuse Reflactance Ultra Violet* (DRUV)..... 36
4.2.3. *Scanning Electron Microscope* (SEM)..... 38
4.3. Uji Aktivitas Fotokatalis Nanokomposit ZnO/TiO_2..... 41

BAB 5. PENUTUP..... 46
5.1. Simpulan..... 46
5.2. Saran..... 47
DAFTAR PUSTAKA..... 48
LAMPIRAN..... 51

DAFTAR GAMBAR

Gambar Halaman

2.1. Model pita energi bahan semikonduktor 7
2.2. Energi celah, posisi pita valensi dan pita konduksi 8
2.3. Mekanisme fotokatalitik pada permukaan katalis.....9
2.4. Struktur *wurtzite* dari kristal ZnO 10
2.5. *Cleaning bath Ultrasonic*..... 11
2.6. Perbedaan morfologi (A) MoS_2 dengan metode konvensional dan (B) MoS_2 dengan proses sonokimia frekuensi tinggi 12
2.7. Struktur Fenol.....13
2.8. Mekanisme fotodegradasi fenol.....16
2.9. Skema difraktometer sinar-X serbuk.....20
2.10. Skema Alat SEM.....23
4.1. Pola difraksi sinar-X nanokomposit ZnO/TiO_2 10%;20%;30% 33
4.2. Puncak-puncak difraksi TiO_2 34
4.3. Pola difraksi sinar-X nanokomposit $ZnO/TiO_2$1%; 3%; 5%.....34
4.4. Foto SEM 1% ZnO/TiO_2 (A); 3% ZnO/TiO_2 (B) dan5% ZnO/TiO_2 (C) 38
4.5. Foto SEM ZnO/TiO_2 menggunakan metode sol gel 39
4.6. Pembentukan kompleks aminoantipirin fenol dengan ferrisianida 43
4.7. Konsentrasi fenol sebelum dan setelah terdegradasi 45

PERPUSTAKAAN UNNES

DAFTAR GRAFIK

Grafik Halaman

4.1. Grafik perhitungan energi *gap* nanokomposit ZnO/TiO_2 1%; 3% dan 5%.... 37

4.2. Grafik data SEM-EDX nanokomposit ZnO/TiO_2 1%; 3% dan 5% 41

4.3. Kurva kalibrasi larutan standar fenol 42

4.4. Spektra absorbansi gabungan ZnO/TiO_2 1%; 3% dan 5%..... 44

UNIVERSITAS NEGERI SEMARANG
PERPUSTAKAAN
UNNES

DAFTAR TABEL

Tabel Halaman

4.1. Komposisi sintesis ZnO/TiO_2 31
4.2. Ukuran kristal nanokomposit ZnO/TiO_2 1%; 3% dan 5% 36
4.3. Energi *gap* nanokomposit ZnO/TiO_2 1%; 3% dan 5% 38
4.4. Persen mol Zn yang terdopankan dalam ZnO/TiO_2 41
4.5. Hasil perhitungan persen degradasi fenol 45

UNIVERSITAS NEGERI SEMARANG
PERPUSTAKAAN
UNNES

DAFTAR LAMPIRAN

Lampiran Halaman

1. Diagram alir metode penelitian.....51
2. Kurva kalibrasi fenol.....56
3. Standar PDF kristal.....57
4. Grafik perhitungan energi *gap*.....58
5. Grafik perhitungan ukuran kristal dengan *Analysis Lorentzian*.....59
6. Perhitungan % mol komposisi Zn dari data SEM-EDX.....60
7. Foto dokumentasi.....61

UNIVERSITAS NEGERI SEMARANG
PERPUSTAKAAN
UNNES

BAB I

PENDAHULUAN

1.1 Latar Belakang

Konsep peningkatan sifat fisis dan karakteristik material dengan cara membuat nanokomposit bukanlah hal yang baru. Nanokomposit merupakan material yang dibuat dengan menyisipkan nanopartikel dalam sebuah sampel material makroskopik. Nanokomposit dihasilkan dari pencampuran dalam sejumlah fase yang berbeda. Pencampuran ini dapat menghasilkan sifat baru yang lebih unggul dibandingkan dengan material asal. Sebagai contoh, dengan menambahkan *carbon nanotube* pada suatu material maka konduktivitas elektrik dan konduktivitas thermal material tersebut akan berubah. Jenis nanopartikel lainnya juga dapat menghasilkan perubahan sifat optik, sifat dielektrik atau sifat mekanikal, seperti kekakuan dan kekuatan (Hadiyawarman, 2008).

Dengan penggabungan semikonduktor ZnO/TiO_2 komposit partikel nano diharapkan dapat meningkatkan sifat fisik dan karakteristik katalis. Pertemuan antara semikonduktor TiO_2 dengan ZnO secara tidak langsung mempengaruhi energi dan proses transfer muatan antarmuka. ZnO memiliki energi *gap* yang sama seperti TiO_2 anatase dengan energi *gap* sebesar 3,2 eV. Hingga saat ini katalis TiO_2 terutama dalam bentuk kristal anatase memiliki aktivitas fotokatalitik yang tinggi, stabil dan tidak beracun. ZnO di sini digunakan sebagai *dopan* yang melapisi permukaan kristal TiO_2, sehingga kehadiran ZnO mampu meningkatkan energi *gap* dari semikonduktor TiO_2 (Rao, 2004).

Fenol merupakan salah satu senyawa organik yang bersifat *karsinogenik* dan merusak kesehatan manusia berupa kerusakan hati dan ginjal hingga kematian meskipun dalam konsentrasi yang rendah. Salah satu limbah yang mengandung senyawa fenol adalah limbah rumah sakit yang berasal dari hasil cucian sterilisasi alat, bahan kimia laboratorium yang sangat berbahaya jika dibuang begitu saja ke lingkungan. Oleh karena itu, fenol perlu dihilangkan dari air limbah sebelum dibuang (Wardhani, 2008).

Saat ini berbagai teknik atau metode penanggulangan limbah fenol telah dikembangkan, di antaranya adalah metode adsorpsi. Namun metode ini ternyata kurang begitu efektif karena fenol yang diadsorpsi tersebut masih terakumulasi di dalam adsorben yang pada suatu saat nanti akan menimbulkan persoalan baru. Salah satu alternatif yang potensial untuk penanganan senyawa fenol adalah dengan proses fotokatalisis.

Mekanisme dasar yang memungkinkan terjadinya proses tersebut adalah terbentuknya pasangan *electron-hole* pada permukaan katalis semikonduktor ketika diinduksi oleh energi foton yang sesuai. Elektron yang tereksitasi dan sampai ke permukaan katalis dapat mereduksi logam berat, sedangkan *hole* yang terbentuk dapat menghasilkan radikal •OH yang akan mendegradasi (mengoksidasi) limbah organik seperti fenol (Slamet, dkk., 2005).

Berbagai metode telah digunakan oleh beberapa peneliti untuk memperoleh kristal nanokomposit ZnO/TiO_2. Diantaranya penelitian yang dilakukan oleh M. Faezi (2008), mensintesis nanokomposit ZnO/TiO_2 dengan metode sol gel dari prekursor Titanium tetra isopropoksida dan Zink nitrat

menggunakan suhu kalsinasi 600°C. Nanokomposit ZnO/TiO_2 juga berhasil disintesis Thanittha Samerjai (2009), dengan metode *spray pirolysis* menghasilkan kristal heksagonal berukuran 10-30 nm. Namun metode ini dalam sintesisnya cukup sulit karena membutuhkan gas oksigen dan metana untuk proses *spray*. Penelitian lain *core shell* nanokomposit ZnO/TiO_2 dilakukan oleh Reza Ebrahemifard (2010) pada suhu kalsinasi 500°C, dengan kristal berukuran 40 nm dan dikarakterisasi *fotoluminisense*. Dari berbagai penelitian tersebut, maka diperlukan pengembangan metode agar reaksi berlangsung lebih efisien. Salah satu metode yang dapat dikembangkan dalam sintesis oksida adalah metode sonokimia (Suslick, 1999).

Prinsip dari metode sonokimia adalah memanfaatkan gelombang ultrasonik dengan frekuensi sangat tinggi yang diiradiasikan ke dalam larutan. Ketika suatu larutan diiradiasi dengan gelombang ultrasonik, maka dalam larutan tersebut terjadi tumbukan antarpartikel penyusun larutan yang bertekanan tinggi. Ketika antarpartikel penyusun kecil ini saling bertumbukan, maka suhu lokal bisa mencapai 5000 K dengan laju pendinginan 10^{11} K/s (Suslick, 1999).

Selain metodenya lebih mudah dan jalur reaksinya lebih cepat, metode sonokimia juga memiliki kelebihan dapat memecah *agregat* kristal berukuran besar menjadi *agregat* kristal berukuran kecil hingga dapat berskala nano. Dari beberapa kelebihan metode sonokimia tersebut, maka penelitian ini diharapkan dapat menekankan pada teknik preparasi nanokomposit ZnO/TiO_2 dengan metode sonokimia. Selain itu dilakukan pula kajian terhadap beberapa sifat

kimia/fisika nanokomposit ZnO/TiO_2 yang nantinya akan di aplikasikan dalam fotokatalisis fenol.

1.2 Permasalahan

Berdasarkan uraian di atas, permasalahan yang akan dikaji dalam penelitian ini adalah :

1. Bagaimana pengaruh dopan ZnO pada struktur kristal nanokomposit ZnO/TiO_2?
2. Bagaimana pengaruh dopan ZnO pada nilai *band gap* nanokomposit ZnO/TiO_2?
3. Bagaimana pengaruh ukuran kristal nanokomposit ZnO/TiO_2 terhadap fotodegradasi fenol limbah cair rumah sakit?

1.3 Tujuan Penelitian

Tujuan dari penelitian ini adalah sebagai berikut :

1. Mengetahui pengaruh dopan ZnO pada struktur kristal nanokomposit ZnO/TiO_2.
2. Mengetahui pengaruh dopan ZnO pada nilai *band gap* nanokomposit ZnO/TiO_2.
3. Mengetahui pengaruh ukuran kristal nanokomposit ZnO/TiO_2 terhadap fotodegradasi fenol limbah cair rumah sakit.

1.4 Manfaat Penelitian

Manfaat dari penelitian ini adalah sebagai berikut :

1. Memberikan informasi mengenai teknik preparasi nanokomposit ZnO/TiO_2 dengan metode sonokimia.
2. Memberikan informasi mengenai karakteristik fisik dan kimia kristal nanokomposit ZnO/TiO_2.
3. Memberikan solusi permasalahan guna mengatasi pencemaran limbah cair rumah sakit.

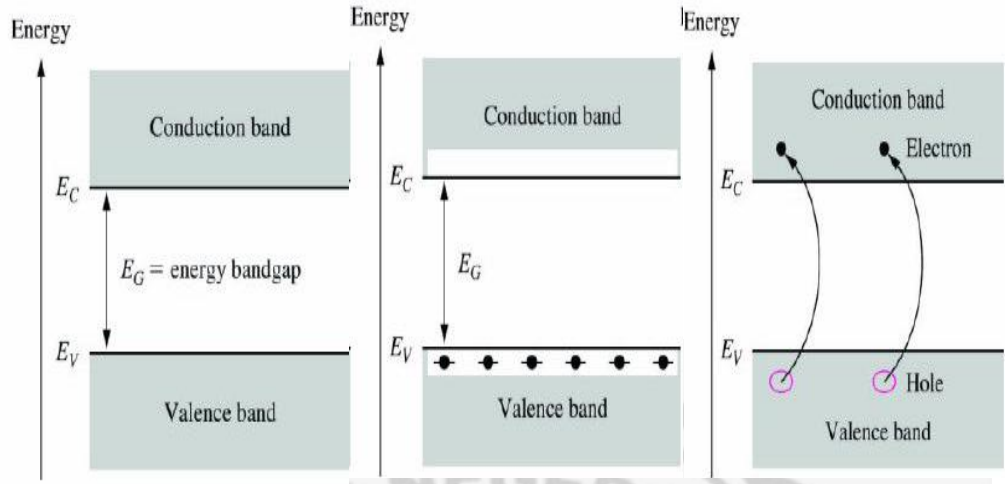
UNIVERSITAS NEGERI SEMARANG
PERPUSTAKAAN
UNNES

BAB 2

TINJAUAN PUSTAKA

2.1 Semikonduktor

Setiap atom penyusun kristal semikonduktor memiliki sejumlah elektron valensi pada kulit terluarnya yang menempati keadaan valensi, keadaan elektron valensi memiliki tingkat energi yang besarnya Energi Valensi (EV). Elektron valensi ini berkontribusi pada pembentukan ikatan kovalen antara atom-atom penyusun kristal semikonduktor. Keadaan dimana elektron sudah terbebas dari ikatan kovalen disebut keadaan konduksi dengan tingkat Energi Konduksi (EC). Apabila kristal semikonduktor tersebut temperaturnya dinaikkan maka akan ada penambahan energi termal yang menyebabkan terputusnya ikatan kovalen yang terbentuk. Pemutusan ikatan kovalen ini akan menghasilkan elektron bebas yang sudah dalam keadaan konduksi dengan tingkat energi EC. Keadaan elektron konduksi dimana setelah terjadinya pemutusan ikatan kovalen, elektron valensi pada tingkat energi EV akan berpindah ke keadaan konduksi dengan tingkat energi EC. Selisih antara tingkat energi konduksi dengan tingkat energi valensi ini dinamakan energi celah pita (*energy gap*) dimana energi *gap* tersebut merupakan energi minimal yang dibutuhkan untuk memutuskan ikatan kovalen pada kristal semikonduktor (Setiawan, 2007).

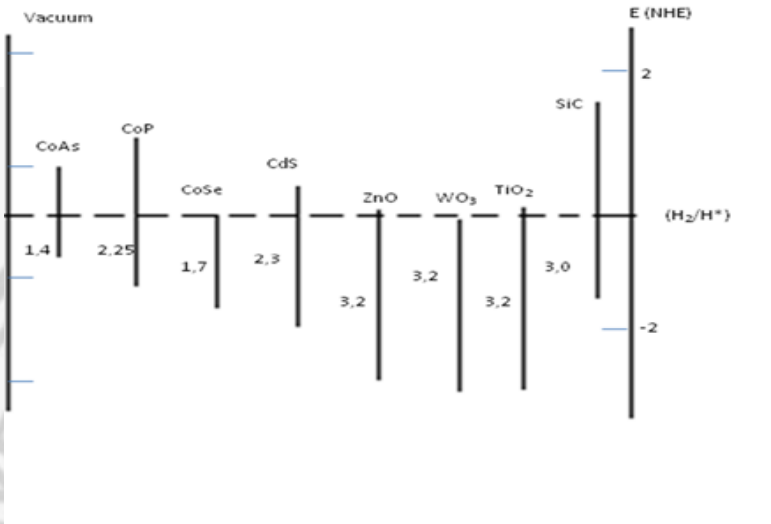


Gambar 2.1 Model pita energi bahan semikonduktor

Semikonduktor adalah bahan yang mempunyai energi celah (Eg) antara 2-3,9 eV. Bahan dengan energi celah diatas kisaran energi celah semikonduktor adalah bahan isolator. Pada bahan logam yang kebanyakan adalah logam, tingkat energinya kontinue, sehingga elektron yang dieksitasi oleh cahaya akan mengalami rekombinasi dengan mudah. Hal ini menjadikan umur pasangan elektron-*hole* sangat pendek sehingga fenomena ini tidak dapat dimanfaatkan. Keberadaan *band gap* pada semikonduktor mencegah penggabungan kembali elektron-*hole* sehingga waktu hidup pasangan elektron-*hole* menjadi lebih panjang untuk melakukan transfer elektron antar muka (Febrian, 2008).

Semikonduktor dapat menyerap cahaya yang memiliki energi lebih besar dari *band gap*nya (Eg), dan akan menghasilkan fotoelektron dan foto*hole*. Keduanya dapat dikelola untuk menjalankan reaksi redoks. Secara termodinamika, tingkat energi pada sisi pita konduksi merupakan ukuran kekuatan reduksi dari elektron, sedangkan energi pada sisi pita valensi menunjukkan kekuatan *hole* untuk

melakukan oksidasi. Makin negatif nilai potensial sisi valensi makin besar daya oksidasi *hole* (Abdullah, 2009).



Gambar 2.2 Energi celah, posisi pita valensi (bawah) dan konduksi (atas) (Abdullah, 2009)

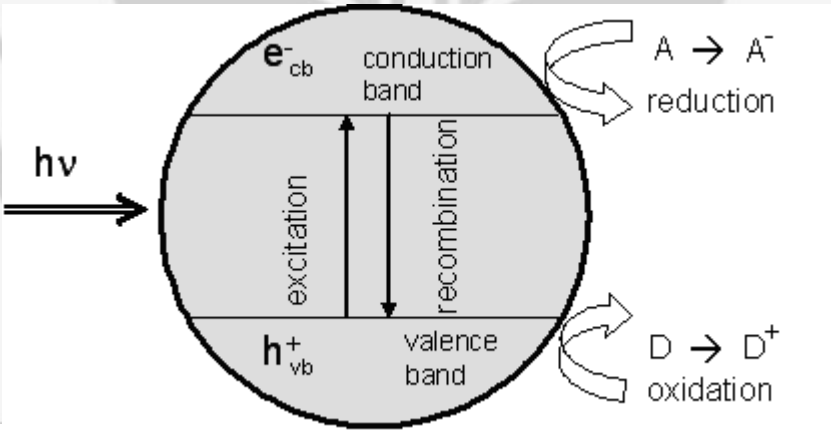
TiO_2 merupakan katalis yang banyak dipilih untuk proses fotokatalitik karena inert secara biologi dan kimia, stabil terhadap korosi akibat foton dan reaksi kimia, mempunyai daya oksidasi tinggi (Eg= 3,2 eV), tidak beracun dan harga relatif murah (Abdullah,2009).

2.2 Semikonduktor TiO_2

TiO_2 mempunyai 3 struktur kristal, yaitu *anatase*, *rutile* dan *brookite*. TiO_2 jenis *anatase* lebih fotoaktif daripada jenis *rutile* karena luas permukaan *anatase* lebih besar dari *rutile* sehingga sisi aktif per unit *anatase* lebih besar. Struktur *brookite* paling tidak stabil dan paling sulit di preparasi sehingga jarang

digunakan dalam proses fotokatalitik. Struktur *anatase* memiliki *band gap* sebesar 3,2 eV yang setara dengan energi gelombang cahaya UV dengan panjang gelombang 365 nm. Untuk struktur *rutile, band gap*nya adalah 3,0 eV setara dengan energi cahaya dengan panjang gelombang 413 nm (Abdullah, 2009).

Diagram energi pita konduksi dan pita valensi menunjukkan energi minimum yang dibutuhkan agar terjadi konduktivitas listrik dimana elektron tereksitasi ke pita konduksi dan menyisakan *hole* pada pita valensi. Adanya *hole* dapat menyebabkan terjadinya reaksi oksidasi apabila *hole* ini mencapai permukaan karena *hole* merupakan oksidator kuat. *Hole* yang bereaksi dengan air atau gugus hidroksil dapat menghasilkan radikal hidroksil (•OH), radikal hidroksil juga berperan sebagai oksidator kuat. Adanya *hole* ini dapat mengoksidasi sebagian besar zat organik (Febrian, 2008).



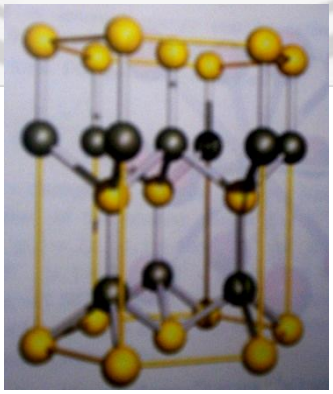
Gambar 2.3 Mekanisme fotokatalitik pada permukaan katalis

(Febrian, 2008)

2.3 Zink Oksida (ZnO) Sebagai Dopan

Seng (Zn) termasuk 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. Pada suhu 298 K zink oksida 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 (Cotton dan Wilkinson, 1989).

ZnO memiliki energi *gap* sebesar 3,2 eV pada suhu kamar, sehingga mampu menyerap cahaya dengan panjang gelombang sekitar 365 nm (warna hijau). ZnO sendiri banyak diaplikasikan sebagai fotokatalis. ZnO di sini digunakan sebagai *dopan* yang melapisi permukaan kristal TiO_2, sehingga kehadiran ZnO mampu meningkatkan energi *gap* dari semikonduktor TiO_2. Astutik (2010) mensintesis ZnO/TiO_2 kemudian struktur kristal dianalisis dan dibuktikan energi *gap* TiO_2 yang semula 3,2 eV, naik menjadi 3,48 eV setelah di-*dopan* dengan ZnO. Hal ini membuktikan bahwa pengaruh dopan pada semikonduktor dapat meningkatkan energi *gap*.

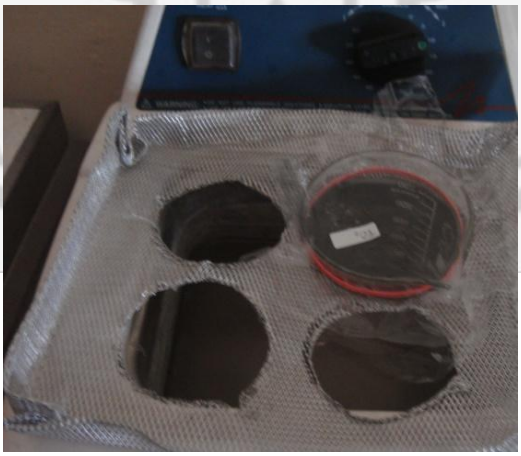


Gambar 2.4 Struktur *wurtzite* dari kristal ZnO (hitam = ion Zn^{2+} ; kuning = ion O^{2-}) (Cotton dan Wilkinson, 1989)

2.4 Metode Sonokimia Dalam Preparasi Material Oksida

Metode sonokimia merupakan metode solvolisis yang dibantu dengan iradiasi gelombang ultrasonik. Daerah yang digunakan untuk proses sonokimia adalah pada rentangan 20 kHz sampai 1 MHz. Suara ultrasonik yang menjalar di dalam medium cair memiliki kemampuan terus menerus membangkitkan semacam gelembung di dalam medium yang kemudian secepat kilat meletus. Gelembung yang meletus tadi bisa menghasilkan energi kinetik luar biasa besar yang berubah menjadi energi panas.

Penciptaan dan luruhnya gelembung yang cepat memberikan efek transfer energi panas yang cepat. Gelembung-gelembung tadi bisa mencapai suhu 5000 K dan memiliki kecepatan pemanasan-pendinginan 10^{11} K/s. Selama terjadinya gelembung, kondisi fisika-kimia suatu reaksi bisa berubah drastis namun suhu medium yang teramati tetaplah dingin karena proses terbentuk dan pecahnya gelembung tadi terjadi dalam skala mikroskopik (Suslick, 1999).



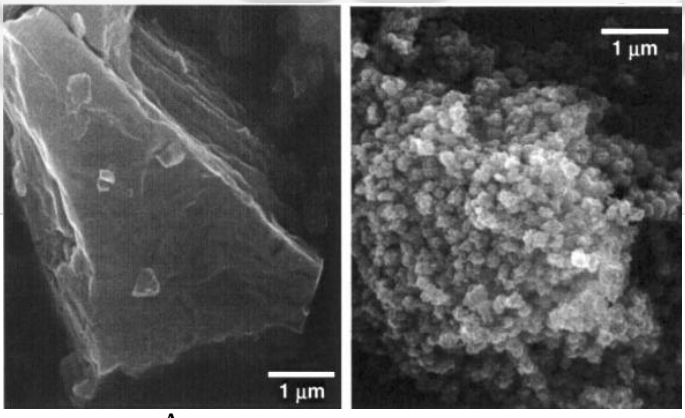
Gambar 2.5. *Cleaning bath ultrasonic* (BRANSON 1510)

Metode sonokimia memiliki beberapa kelebihan (Suslick, 1999), yaitu:

1. Waktu reaksi lebih cepat dan hasilnya lebih banyak
2. Membutuhkan energi yang lebih kecil dengan temperatur reaksi rendah
3. Memungkinkan reaksi intermediet/antara, untuk tahap reaksi berikutnya, misalnya tahap kalsinasi
4. Reaksi tidak memerlukan katalis

Mdleleni, dkk. dalam Suslick (1999) melaporkan sintesis sonokimia nanostruktur molybdenum sulfida (MoS_2). MoS_2 dikenal sebagai pelumas otomotif, sifat pelumas disebabkan oleh struktur lapisan tersebut. Atom molibdenum terikat diantara dua atom sulfur, tetapi ikatannya sangat lemah sehingga menghasilkan sifat sebagai pelumas yang mirip dengan grafit.

MoS_2 yang disintesis dari larutan dari heksakarbonil molibdenum dan belerang dalam 1,2,3,5-tetrametilbensena dengan iradiasi ultrasonik frekuensi tinggi memiliki morfologi yang berbeda, seperti yang ditunjukkan pada Gambar 3.6:



A B

Gambar 2.6. Perbedaan morfologi (A) MoS_2 dengan metode konvensional dan (B) MoS_2 dengan proses sonokimia frekuensi tinggi

Struktur MoS_2 dengan metode konvensional menunjukkan morfologi "*platelike*" khas untuk bahan berlapis tersebut, sedang morfologi dengan metode sonokimia hasilnya berkelompok/berpori seperti bola dengan diameter rata-rata 15 nm (Suslick, 1999).

2.5 Senyawa Fenol

Fenol atau asam karbolat adalah zat kristal tak berwarna yang memiliki bau khas. Rumus kimianya adalah C_6H_5OH. Fenol terbentuk dari senyawa benzene yang mengalami reaksi substitusi dengan basa kuat. Struktur fenol memiliki satu gugus hidroksil (OH^-) yang berikatan pada cincin aromatis sehingga disebut monohidroksi benzena. Gugus hidroksil dalam fenol menyebabkan kereaktifannya tinggi.

Dibandingkan dengan alkohol alifatik lainnya, fenol bersifat lebih asam. Hal ini dibuktikan dengan mereaksikan fenol dengan NaOH, dimana fenol dapat melepas H^+. Pada keadaan yang sama, alkohol alifatik lainnya tidak dapat bereaksi seperti itu. Pelepasan ini diakibatkan pelengkapan orbital antara satu-satunya pasangan oksigen dan sistem aromatik, yang mendelokalisasi beban negatif melalui cincin tersebut dan menstabilkan anionnya (Fessenden dan Fessenden,1992).

Gambar 2.7 Struktur fenol (Fessenden dan Fessenden, 1992)

Limbah fenol sangat berbahaya karena dapat mencemari lingkungan dan pada konsentrasi tertentu menyebabkan efek buruk terhadap manusia, antara lain berupa kerusakan hati dan ginjal hingga kematian (Slamet, dkk., 2005). Salah satu limbah yang mengandung fenol adalah limbah rumah sakit (Wahyuni, dkk., 2004). Menurut Peraturan Kesehatan Republik Indonesia No 416/MENKES/PER/IX/90 tentang syarat-syarat dan pengawasan kualitas air, batas maksimum yang diperbolehkan untuk fenol total di perairan adalah 0,002 ppm (Wardhani, 2008).

2.6 Mekanisme reaksi fotokatalitik ZnO/TiO_2 terhadap fenol

Sifat-sifat yang dimiliki semikonduktor TiO_2, memungkinkan menjadi fotokatalis. Fotokatalis adalah katalis yang bekerja dengan bantuan sinar (foto). Dalam hal ini, semikonduktor TiO_2 merupakan fotokatalis yang menyerap energi *foton* pada daerah UV. Fotokatalis TiO_2 ini tergolong fotokatalis heterogen karena fase dari katalis berbeda dengan fase substratnya.

Upaya peningkatan efektifitas katalis telah banyak dilakukan, salah satunya dengan penggabungan semikonduktor TiO_2 dan ZnO. Hal ini dapat dikatakan efektif karena ZnO memiliki keistimewaan diantaranya merupakan semikonduktor tipe-n (pendonor elektron) dengan lebar pita *gap*nya 3,2 eV yang menandingi TiO_2. Selain itu, ZnO juga mempunyai struktur semikonduktor yang dapat menyediakan elektron sehingga dapat meningkatkan reaksi fotokatalisis. Ini menandakan ZnO mempunyai kemampuan menghasilkan radikal hidroksil. Radikal hidroksil adalah spesi pengoksidasi kuat, pada pH 1 mempunyai beda potensial oksidasi sebesar 2,8 V relatif terhadap elektroda hidrogen. Dengan

potensial sebesar itu hampir kebanyakan senyawa organik didalam air dapat dioksidasi menjadi senyawa yang lebih sederhana. Telah dilaporkan bahwa senyawa organoklor seperti penta kloro fenol (PCP) dapat dioksidasi menjadi karbon dioksida, meskipun masih menyisakan asam format dan asam asetat sebagai produk intermediet (Gunlazuardi, 2002).

Sintesis ZnO menunjukkan serapan sinar UV yang lebih daripada serbuk lainnya. Besarnya serapan UV sangat efisien untuk menghasilkan elektron dan *hole*. Elektron dan *hole* merupakan bagian yang kompleks dalam proses fotodegradasi. Umumnya proses fotokatalis senyawa organik dimulai dengan eksitasi bandgap elektron dan dilanjutkan dengan reaksi redoks dimana OH radikal berada pada permukaan fotokatalis (Ali dan Siew, 2006).

Mekanisme reaksi ditunjukkan pada persamaan berikut (Ali dan Siew, 2006) :

$$ZnO/TiO_2 \text{ (semikonduktor)} \xrightarrow{h\nu} ZnO/TiO_2\ (e^- + h^+)$$

$$h^+ + H_2O \longrightarrow \bullet OH + H^+$$

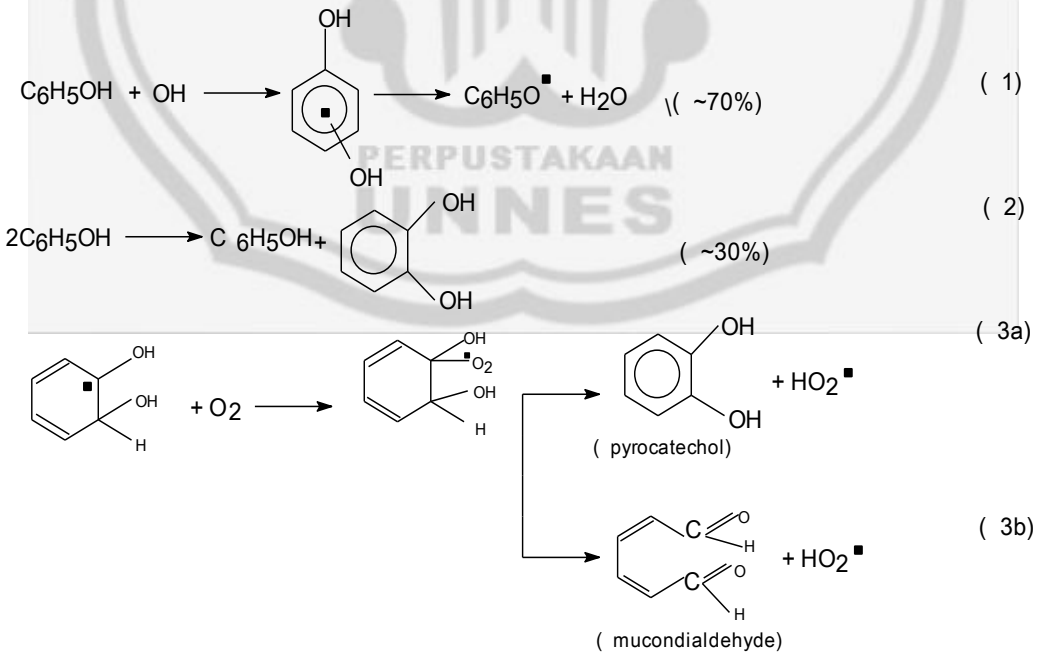
$$h^+ + OH^- \longrightarrow \bullet OH$$

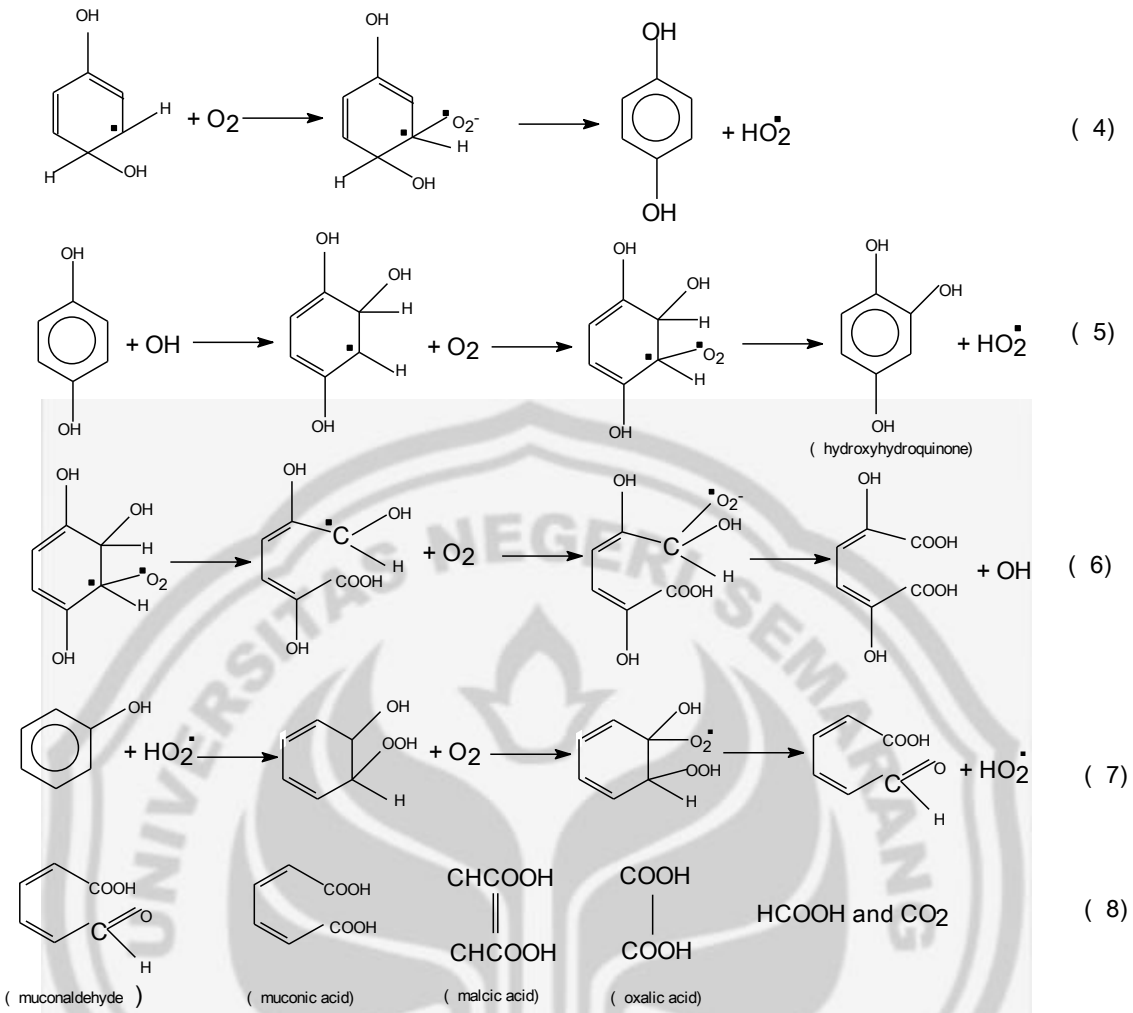
$$e^- + O_2 \longrightarrow \bullet O_2^-$$

$$\bullet OH + C_6H_5OH \longrightarrow CO_2 + H_2O$$

Dari tahapan reaksi diatas, dapat dijelaskan ketika nanokomposit ZnO/TiO_2 dikenai radiasi sinar UV dengan energi melebihi atau sama dengan energi *gap* semikonduktor maka akan membentuk elektron dan *hole* pada permukaan nanokomposit. Elektron akan mengalami eksitasi dari pita valensi ke pita konduksi, yang mengakibatkan kekosongan pada hole. *Hole* merupakan oksidator kuat yang dapat mengoksidasi H_2O. Reaksi *hole* dengan H_2O, atom H pada H_2O mempunyai bilangan oksidasi +1 sehingga mengalami reaksi reduksi ketika

membentuk •OH dengan bilangan oksidasi 0. Sedangkan ketika H_2O membentuk H+ maka akan mengalami reaksi oksidasi dari perubahan bilangan oksidasi dari 0 menjadi +1. Selain itu, *hole* akan bereaksi dengan OH^- karena *hole* bermuatan positif sehingga mengalami pelepasan elektron membentuk •OH. Senyawa OH^- memiliki bilangan oksidasi -1 dan •OH memiliki bilangan oksidasi nol sehingga reaksi pada hole tersebut mengalami reaksi oksidasi. Elektron akan menginisiasi reaksi reduksi yang ada di permukaan katalis. Pada elektron bereaksi dengan O_2 karena memiliki sifat keelektronegatifan tinggi maka akan terbentuk anion superoksida radikal ($•O_2^-$). Senyawa •OH merupakan spesi pengoksidasi kuat dan memiliki potensial redoks sebesar 2,8 Volt. Potensial sebesar ini cukup kuat untuk mengoksidasi fenol menjadi air, asam mineral dan CO_2. Mekanisme reaksi fotodegradasi fenol yang dikemukakan oleh Nikola Getoff, (1996) adalah sebagai berikut





Gambar 2.8 Mekanisme fotodegradasi fenol menurut Nikola Getoff, (1996)

Dekomposisi fenol dalam air diawali dengan serangan OH yang mengakibatkan pembentukan senyawa *hydroxycyclohexadienyl* radikal yang mengarah pada posisi orto dan para. Jika mengarah ke posisi meta akan ada tolakan elektron dari OH yang berasal dari senyawa fenol. Posisi orto dan para akan bereaksi dengan O_2 membentuk radikal peroksil yang sesuai dan mengarah ke pembukaan cincin aromatis fenol serta mengalami *spitting* HO_2 radikal dan O_2^- radikal. Tahap akhir akan mengalami reaksi dengan OH radikal. HO_2 radikal, O_2^- radikal serta OH radikal yang dihasilkan pada proses diatas merupakan tahapan sebagian reaksi. Reaksi akan berakhir ketika ketiga komponen tersebut dalam

proses irradiasi dapat terdekomposisi membentuk muconaldehid, asam muconit, asam malcit, asam oksalat serta senyawa target akhir yaitu asam formiat dan CO_2.

Berbagai penelitian terhadap degradasi fotokatalitik zat warna telah banyak dilakukan. Ali dan Siew (2006) telah melakukan degradasi fotokatalitik terhadap zat warna *New Methylene Blue* dengan berbagai variasi campuran ZnO dan TiO_2. Dari penelitian tersebut di dapat campuran fotokatalis optimum adalah dengan perbandingan ZnO:TiO_2 sebesar 85:15. Penelitian lain juga dilakukan oleh Azuan.,dkk (2001) yaitu melakukan degradasi zat warna *Tartrazine* dengan menggunakan katalis TiO_2. Dari penelitian yang di lakukan di dapat jumlah katalis optimum yang digunakan adalah 1,0g/L. Fatimah., dkk (2006) melakukan penelitian fotodegradasi zat warna *Congo Red* menggunakan TiO_2 yang terdispersi pada zeolit alam. Dari hasil penelitian, *Congo Red* dapat terdegradasi 40% pada waktu 60 menit dengan katalis TiO_2/Zeolit dan sinar UV.

2.7 Spektrofometer UV Visible

Spektrofotometer UV Visible merupakan instrumentasi kimia yang dapat digunakan untuk analisa secara kuantitatif dan kualitatif dengan pengukuran absorbansi atau transmittansi dalam spektroskopi (Widyaningsih, 2010). Spektrofotometer ultraviolet visible terdiri atas :

a. Sumber radiasi : lampu deuterium, lampu wolfram berfungsi untuk mendapatkan berkas sinar dengan gelombang tertentu.
b. Monokromator : celah bagian penting dalam menentukan kinerja karakteristik dan kualitas.

c. Tempat sampel disebut juga kuvet : untuk meletakkan cairan dalam berkas cahaya spektrofotometri.

d. Detektor : mengubah energi cahaya menjadi sinyal listrik

e. Rekorder : menampilkan sinyal listrik menjadi tampilan yang dapat dibaca.

Prinsip kerja alat Spektrofotometer UV-Visible adalah sinar dari sumber radiasi diteruskan menuju monokromator serta diarahkan terpisah melalui blangko dan sampel dengan sebuah cermin berotasi. Kedua cahaya lalu bergantian berubah arah karena pemantulan dari cermin yang berotasi secara kontinyu. Detektor menerima cahaya dari blangko dan sampel secara bergantian secara berulang–ulang. Sinyal listrik dari detektor diproses, diubah ke digital dan dibandingkan antara sampel dan blangko. Perhitungan dilakukan dengan komputer yang sudah terprogram.

Spektrofotometer UV-Visible memilki kelebihan dan kekurangan diantaranya:

Kelebihan

a. Panjang gelombang dari sinar putih dapat lebih terseleksi

b. Prinsip penggunaan alatnya sederhana

c. Dapat menganalisa larutan dengan konsentrasi yang sangat kecil

Kekurangan

a. Absorbsi dipengaruhi oleh pH larutan, suhu adanya zat pengganggu dan kebersihan dari kuvet

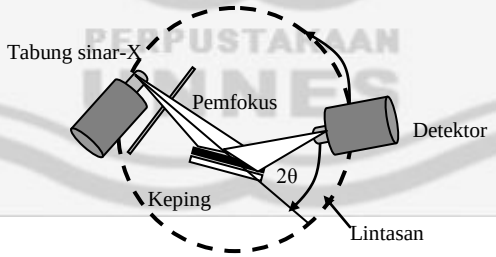
b. Pemakaian hanya pada gugus fungsional yang mengandung elektron valensi dengan energi eksitasi rendah

c. Sinar yang dipakai harus monokromatis

2.8 Kristalinitas Dengan Analisis Difraksi Sinar X (XRD)

Pengukuran difraksi sinar-X merupakan teknik yang digunakan untuk menganalisis stuktur kristal padatan. Sinar-X yang merupakan radiasi gelombang elektromagnetik dengan panjang gelombang sekitar 1 Å, berada di antara panjang gelombang sinar gamma (γ) dan sinar ultraviolet. Sinar-X dihasilkan jika elektron berkecepatan tinggi menumbuk suatu logam target sehingga elektron pada logam mengalami eksitasi yang menyebabkan terjadinya kekosongan elektron. Kekosongan elektron selanjutnya diisi oleh elektron dari tingkat energi yang lebih tinggi yang menyebabkan terjadinya pancaran energi dalam bentuk sinar-X.

Metoda yang digunakan untuk menentukan struktur padatan yang disintesis pada penelitian ini adalah metoda difraksi sinar-X serbuk (*X-ray powder diffraction*). Pada metoda difraksi sinar-X serbuk, sebagai contoh bahan berupa serbuk padatan kristalin yang memiliki sejumlah besar kristal kecil dengan diameter butiran kristalnya sekitar 10^{-7} – 10^{-4} m, ditempatkan pada suatu plat kaca dalam difraktometer dengan susunan seperti terlihat pada Gambar 3.9.



Gambar 2.9 Skema difraktometer sinar-X serbuk.

Tabung sinar-X akan memancarkan sinar-X yang difokuskan untuk mengenai contoh bahan oleh pemfokus, detektor akan bergerak sepanjang lintasannya, untuk merekam pola difraksi sinar-X. Pola difraksi yang dihasilkan berupa deretan

puncak-puncak difraksi dengan intensitas relatif yang bervariasi sepanjang nilai 2θ tertentu. Berbeda dengan analisis kimia pada umumnya, yang memberikan informasi mengenai unsur apa saja yang terdapat pada contoh bahan. Dengan metoda difraksi, kita dapat menentukan senyawa kristalin atau fasa yang terdapat dalam suatu contoh bahan. Pola serbuk yang karakteristik dapat dijadikan sebagai sidik jari yang dimiliki oleh setiap fasa kristal. Ada dua variabel yang dapat ditentukan pada pola difraksi yaitu posisi puncak atau jarak d tetapi sering juga digunakan pengecekan intensitasnya.

Besarnya intensitas relatif puncak dari deretan puncak tersebut bergantung pada jumlah atom atau ion yang ada, dan distribusinya di dalam sel satuan material tersebut. Pola difraksi setiap padatan kristalin bersifat khas, bergantung pada kisi kristal, parameter sel, dan panjang gelombang sinar-X yang digunakan. Dengan demikian, sangat kecil kemungkinan dihasilkan pola difraksi yang sama untuk suatu padatan kristalin yang berbeda.

Untuk mengidentifikasi senyawa tak dikenal, telah ada sumber referensi yang sangat berharga, yaitu *Powder Diffraction File* (PDF) produk *Joint Committee on Powder Diffraction Standards*, Swarthmore, USA (PCPDFWIN, 1998). Sebelumnya, referensi ini bernama *ASTM file*, yang memiliki pola serbuk lebih dari 35000 material yang sampai sekarang terus bertambah. Material diklasifikasikan berdasarkan puncak-puncak berintensitas tinggi atau berdasarkan delapan garis pertama pada pola serbuk sebagai penurunan jarak *d*. Masalah timbul ketika material belum masuk dalam data referensi atau material yang tidak murni, sehingga mengandung puncak-puncak difraksi lebih dari satu fasa. Untuk

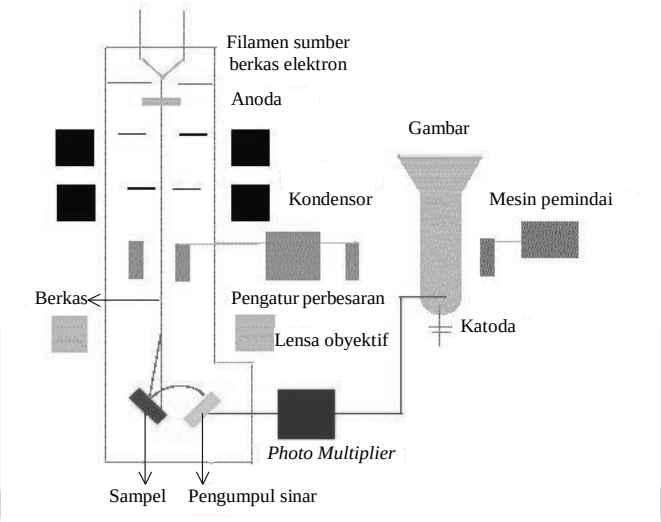
beberapa kasus, material yang dianalisis tidak diketahui secara menyeluruh, tetapi hanya terbatas mendekati daerah fasa-fasa yang mungkin. Untuk mempermudah analisis, harus dicocokkan antara hasil difraktogram dengan pola standar dari material yang mempunyai fasa yang mirip (Kurniawan, 2009).

2.9 Foto Morfologi Kristal Dengan Scanning Electron Microscopy (SEM)

SEM memiliki teknik dan kemampuan yang unik untuk menganalisa permukaan suatu bahan dengan perbesaran yang sangat tinggi. Dengan SEM maka tekstur, topografi, dan pola permukaan dari serbuk atau padatan dengan ukuran ~2000 Å dapat diamati. Alat ini seperti sebuah analog dengan sinar yang dipantulkan mikroskop, dengan sumber radiasi yang berbeda, namun sama-sama memberikan suatu pencitraan. Jika sinar pantul dari mikroskop membentuk gambar dari sinar yang dipantulkan permukaan sampel, SEM menggunakan elektron untuk membentuk gambar.

Perbedaan panjang gelombang dari sumber radiasi ini menghasilkan tingkat resolusi yang berbeda, elektron memiliki panjang gelombang yang jauh lebih pendek dibandingkan sinar foton, dan panjang gelombang yang lebih pendek ini dapat menghasilkan informasi dengan resolusi yang lebih tinggi. Resolusi tambahan ini nantinya memungkinkan pembesaran yang lebih tinggi tanpa kehilangan sedikitpun detail. Pembesaran maksimum dari mikroskop cahaya sekitar 2000 kali, di atas tingkat ini adalah pembesaran kosong, atau titik dimana pertambahan pembesaran tidak akan memberikan informasi tambahan (Kurniawan, 2009).

PERPUSTAKAAN UNNES



Gambar 2.10 Skema sederhana alat SEM dimana berkas elektron diarahkan pada sampel zat yang kemudian direfleksikan kearah detektor

Pada gambar tersebut ditunjukkan skema sederhana dari SEM. Perangkat SEM pada dasarnya terdiri dari empat sistem yang terintegrasi, yaitu:

a) Sistem iluminasi yang menghasilkan berkas elektron dan mengarahkannya ke sampel.

b) Sistem informasi, yang meliputi data yang dilepaskan oleh sampel selama penembakan elektron. Sinyal data ini dipisah-pisahkan dan dianalisis oleh suatu detektor.

c) Sistem layar, terdiri dari satu atau dua tabung sinar katoda untuk mengamati dan memotret permukaan yang diinginkan.

d) Sistem vakum, yang berfungsi untuk menghilangkan gas dari kolom mikroskop agar tidak berinteraksi dengan berkas elektron sehingga mengganggu dalam pembentukan gambar.

Pada dasarnya, prinsip kerja dari SEM sebanding dengan mikroskop. Keduanya berfungsi sebagai alat pembesar benda yang ukurannya terlalu kecil

untuk dapat dilihat dengan mata telanjang. SEM dapat memberikan hasil yang baik untuk material konduktif dan semikonduktif. Material yang tidak dapat menghantarkan listrik dapat dipotret oleh SEM dengan teknik penyiapan tertentu. Teknik penyiapan sampel yang umum adalah dengan melapisi sampel dengan lapisan tipis material konduktif, seperti lapisan tipis emas-paladium (Au : 80% dan Pd : 20%). Kadangkala, proses ini dapat mengganggu kondisi sampel sehingga agak mengganggu pengukuran (Kurniawan, 2009).

UNIVERSITAS NEGERI SEMARANG
PERPUSTAKAAN
UNNES

BAB 3

METODE PENELITIAN

3.1. Populasi dan Sampel

Populasi dalam penelitian ini adalah nanokomposit ZnO/TiO_2 yang dipreparasi menggunakan metode sonokimia.

3.2. Variabel Penelitian

Variabel dalam penelitian ini meliputi variabel bebas, variabel terikat dan variabel terkendali.

3.2.1. Variabel bebas

Variabel bebas adalah variabel yang nilainya divariasi. Dalam penelitian ini, yang termasuk variabel bebas adalah rasio molar Zn pada dopan ZnO.

3.2.2. Variabel terikat

Yaitu variabel yang menjadi titik pusat penelitian. Dalam penelitian ini variabel terikatnya adalah pengaruh dopan ZnO pada struktur kristal nanokomposit ZnO/TiO_2, nilai *band gap* dan pengaruh ukuran kristal nanokomposit ZnO/TiO_2 terhadap fotodegradasi fenol.

3.2.3. Variabel kendali

Yaitu variabel dijaga agar tetap konstan. variabel ini meliputi suhu kalsinasi 500^oC, waktu kalsinasi 3 jam, volume limbah fenol 100 ml, massa katalis 0,075gr, waktu pengadukan 120 menit dan pH buffer fosfat 7,9 ± 0,1.

3.3. Alat dan Bahan

3.3.1. Alat yang digunakan dalam penelitian ini adalah sebagai berikut.

Seperangkat alat gelas (Pyrex), *Magnetic stirrer* (IKAMAG), Oven (Memmert), pipet tetes, neraca analitik (Ohaus), *Cleaning bath ultrasonic* (BRANSON 1510, 45 kHz), *Furnace* (Barnstead Thermolyne 1400), *X-Ray Diffraction* (Siemens D-5000), *Scanning Electron Microscope Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy* (SEM-EDX) (LEO 1530VP), *Diffuse Reflactance Ultra Violet* (DR-UV) (UV 1700 PHARMASPEC) dan lampu UV dengan λ=365 nm.

3.3.2. Bahan yang digunakan adalah sebagai berikut.

Titanium butoxide 98% [$Ti(C_{16}H_{36}O_4)$] (Merck), Etanol 96% [C_2H_5OH] (Merck), [$Zn(NO_3)_2.4H_2O$] (Merck), CH_3COOH 100% (Merck), aqua DM, larutan kalium ferisianida 8%, larutan 4-aminoantipirin 2% (Merck), NH_4OH 0,5N (Merck), KH_2PO_4 0,2M (Merck), K_2HPO_4 0,2M (Merck), limbah cair rumah sakit yang mengandung fenol.

3.4. Cara Kerja

3.4.1. Preparasi nanokomposit 1%mol ZnO/TiO_2

Preparasi nanokomposit ZnO/TiO_2 mengadopsi metode yang dilakukan oleh Guo, (2010) yang dimodifikasi dengan metode sonokimia. Sebanyak 5 ml Ti butoxide 98% dilarutkan ke dalam etanol 96% sebanyak 30 ml kemudian disonikasi selama 15 menit. Menambahkan larutan yang terdiri dari 10 ml aqua DM; 5 ml CH_3COOH 100% dan 30 ml etanol 96%. Larutan tersebut disonikasi selama 15 menit. sebanyak 30 ml larutan $Zn(NO_3).4H_2O$ 0,12415 gram ditambahkan (mol Zn : mol Ti = 1 : 100). Secara tetes demi tetes larutan disonikasi selama 15 menit. Kemudian larutan di*aging* selama 24 jam pada suhu kamar. Sampel dikeringkan dalam oven pada suhu 100^0C selama 3 jam untuk menguapkan air, kemudian di *furnace* pada suhu 500^0C selama 3 jam untuk mendapatkan serbuk oksida.

3.4.2 Preparasi nanokomposit 3% mol ZnO/TiO_2

Sebanyak 5 ml Ti butoxide 98% dilarutkan dalam etanol 96% sebanyak 30 ml kemudian disonikasi selama 15 menit. Menambahkan larutan yang terdiri dari 10 ml aqua DM; 5 ml CH_3COOH 100% dan 30 ml etanol 96%. Larutan tersebut disonikasi selama 15 menit. Sebanyak 30 ml larutan $Zn(NO_3).4H_2O$ 0,37246 gram ditambahkan (mol Zn : mol Ti = 3 : 100). Secara tetes demi tetes larutan disonikasi selama 15 menit. Kemudian larutan di*aging* selama 24 jam pada suhu kamar. Sampel dikeringkan dalam oven pada suhu 100^0C selama 3 jam untuk

menguapkan air, kemudian di *furnace* pada suhu 500^0C selama 3 jam untuk mendapatkan serbuk oksida.

3.4.3 Preparasi nanokomposit 5% mol ZnO/TiO_2

Sebanyak 5 ml Ti butoxide 98% dilarutkan dalam etanol 96% sebanyak 30 ml kemudian disonikasi selama 15 menit. Menambahkan larutan yang terdiri dari 10 ml aqua DM; 5 ml CH_3COOH 100% dan 30 ml etanol 96%. Larutan tersebut disonikasi selama 15 menit. sebanyak 30 ml larutan $Zn(NO_3).4H_2O$ 0,62077 gram ditambahkan (mol Zn : mol Ti = 5 : 100). Secara tetes demi tetes larutan disonikasi selama 15 menit. Kemudian larutan di*aging* selama 24 jam pada suhu kamar. Sampel dikeringkan dalam oven pada suhu 100^0C selama 3 jam untuk menguapkan air, kemudian di *furnace* pada suhu 500^0C selama 3 jam untuk mendapatkan serbuk oksida.

3.4.4 Karakterisasi nanokomposit ZnO/TiO_2

Nanokomposit ZnO/TiO_2 yang telah disintesis kemudian dikarakterisasi untuk menentukan karakteristik senyawa tersebut. Uji yang dilakukan untuk karakterisasi adalah *X-Ray Diffraction* (XRD) untuk mengetahui struktur kristal dan ukuran kristal senyawa hasil sintesis, *Diffuse Reflactance Ultra Violet* (DR-UV) digunakan untuk menentukan besarnya energi *gap* dan *Scanning Electron Microscope* (SEM) untuk melihat morfologi permukaan struktur kristal hasil sintesis.

3.4.5 Pembuatan kurva kalibrasi larutan fenol

Pembuatan kurva kalibrasi dimulai dengan membuat larutan standar dengan berbagai konsentrasi. Konsentrasi larutan standar yang digunakan dalam pembuatan kurva kalibrasi adalah 0; 0,2; 0,8; 1,6; 3; 4; 5 ppm yang dibuat dari larutan kerja fenol 10 ppm. Pembuatan kurva kalibrasi didasarkan pada reaksi pembentukan kompleks antara fenol dan 4-aminoantipirin sehingga akan memberikan serapan pada daerah UV-Vis. Sebanyak masing-masing 100 ml larutan standar 0; 0,2; 0,8; 1,6; 3; 4; 5 ppm ditambah 2,5 mL larutan NH_4OH 0,5N dan diatur *p*Hnya menjadi 7,9 ± 0,1 dengan penambahan larutan penyangga fosfat. Kemudian larutan tersebut dikomplekskan dengan 1 ml larutan 4-aminoantipirin 2% sambil dikocok dan ditambah 1 ml larutan Kalium ferisianida 8% sambil dikocok dan didiamkan selama 15 menit sampai timbul warna merah. Larutan dimasukkan dalam labu ukur 250 ml dan ditambahkan aqua DM sampai tanda batas. Serapan diukur dengan menggunakan spektrofotometer dengan terlebih dahulu menentukan panjang gelombang optimum dengan memvariasikan panjang gelombang berkisar antara 300-700 nm hingga diperoleh serapan maksimum (SNI 06-6989.21-2004 Cara Uji Fenol secara spektrofotometri).

3.4.6 Uji aktivitas nanokomposit ZnO/TiO_2 dalam mendegradasi fenol

1. Sebelum penambahan nanokomposit ZnO/TiO_2

   Sebanyak 100 mL sampel limbah fenol dari limbah tekstil disaring. Filrat ditambahkan 2,5 mL larutan NH_4OH 0,5N dan diatur *p*Hnya menjadi 7,9 ± 0,1 dengan penambahan larutan penyangga fosfat. Larutan dikomplekskan dengan 1 ml larutan 4-aminoantipirin 2% dan 1 ml larutan Kalium

ferisianida 8% sambil diaduk dan diamkan selama 15 menit sampai timbul warna merah. Larutan ditempatkan dalam labu ukur 250 ml dan ditambahkan aqua DM sampai batas. Konsentrasi dari sampel ditentukan dengan spektrofotometer UV-Vis.

2. Sesudah penambahan nanokomposit ZnO/TiO_2

   Sebanyak 100 mL sampel limbah fenol dari limbah tekstil disaring. Filtrat yang dihasilkan ditambah massa nanokomposit ZnO/TiO_2 dengan ZnO 1%; 3% dan 5% volume sebanyak 75 mgram (Astutik, 2010). Sistem disinari dengan UV pada panjang gelombang 365 nm selama 120 menit (Astutik, 2010). Setelah itu disaring dan filrat ditambah 2,5 mL larutan NH_4OH 0,5 N dan diatur *p*Hnya menjadi 7,9 ± 0,1 dengan penambahan larutan penyangga fosfat. Larutan dikomplekskan dengan 1 ml larutan 4-aminoantipirin 2% dan ditambah 1 ml larutan Kalium ferisianida 8% sambil diaduk dan didiamkan selama 15 menit sampai timbul warna merah. Larutan dimasukkan dalam labu ukur 250 ml dan ditambahkan aqua DM sampai tanda batas. Konsentrasi dari sampel ditentukan dengan spektrofotometer UV-Vis.

BAB 4

HASIL PENELITIAN DAN PEMBAHASAN

4.1. Preparasi Nanokomposit ZnO/TiO_2

Pada bab ini memaparkan hasil sintesis dan struktur kristal nanokomposit ZnO/TiO_2. Karakterisasi untuk menentukan struktur dan ukuran kristal dilakukan dengan pengukuran XRD menggunakan alat *X-ray diffractometer*. Preparasi nanokomposit ZnO/TiO_2 telah dilakukan dengan menggunakan metode sonokimia dengan variasi dopan ZnO 1%; 3% dan 5% mol. Metode sonokimia memiliki beberapa kelebihan diantaranya jalur sintesis menjadi lebih singkat dan sederhana serta dapat memecah partikel menjadi berukuran nano dan peranannya dalam proses difusi partikel.

Untuk memudahkan penulisan, berbagai variasi katalis ditulis dalam bentuk simbol, ada pun komposisinya dapat dilihat pada Tabel 4.1.

Tabel 4.1. Komposisi sintesis ZnO/TiO_2

Komposisi Sintesis	**Simbol**
TiO_2 dopan ZnO 1% mol	**1%ZnO/TiO_2**
TiO_2 dopan ZnO 3% mol	**3%ZnO/TiO_2**
TiO_2 dopan ZnO 5% mol	**5%ZnO/TiO_2**

Pada preparasi nanokomposit ZnO/TiO_2, larutan prekursor Ti butoksida akan mengalami hidrolisis membentuk $[Ti(OH)_4]$ setelah direaksikan dengan campuran air, etanol dan CH_3COOH. Setelah $Zn(NO_3)_2$ ditambahkan ke dalam campuran tersebut, maka Zn nitrat juga mengalami hidrolisis membentuk $[Zn(OH)_2]$.

Perlakuan sonikasi menyebabkan larutan tampak lebih homogen dengan membentuk suspensi berwarna putih, karena terjadi pemecahan agregat hidroksida logam dengan adanya radiasi gelombang ultrasonik sehingga akan terjadi difusi atom antara kedua molekul, selanjutnya larutan mengalami reaksi kondensasi dan melepaskan H_2O menjadi ZnO/TiO_2.

Tahapan reaksi yang terjadi:

$TiC_{16}H_{36}O_4 + 4H_2O \longrightarrow Ti(OH)_4$ (berlangsung cepat)

$Zn(NO_3)_2.4H_2O \longrightarrow Zn^{2+} + 2NO_3^- + 4H_2O$

$Zn^{2+} + 4H_2O \longrightarrow [Zn(OH)_4]^{2-} + 4H^+$

$Ti(OH)_4 + [Zn(OH)_4]^{2-} \longrightarrow [TiZn(OH)_8]^{2+} \xrightarrow[500\ ^oC]{} ZnO/TiO_2$ (anatase)

Dengan adanya variasi dopan ZnO maka dapat diketahui seberapa besar pengaruh penambahan dopan ZnO terhadap hasil preparasi serta pada saat uji aktivitasnya.

4.2. Karakterisasi Nanokomposit ZnO/TiO_2

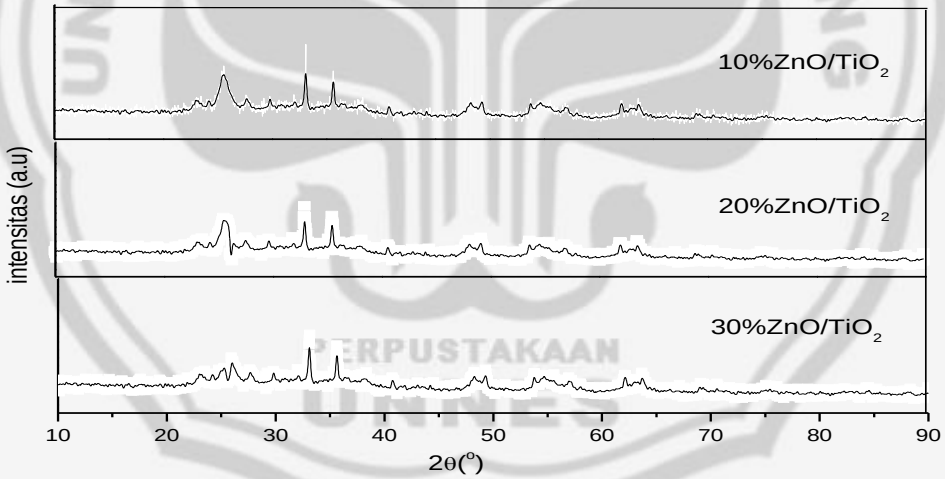
Karakterisasi nanokomposit ZnO/TiO_2 pada penelitian ini dilakukan untuk mengidentifikasi senyawa yang telah disintesis. Karakterisasi yang dilakukan untuk identifikasi pada penelitian ini adalah *X-Ray Diffraction* (XRD), *Diffuse Reflectance Ultra Violet* (DR-UV) dan *Energy Dispersive X-Ray Scanning Electron Microscope* (SEM EDX).

4.2.1 *X-Ray Diffraction* (XRD)

Sampel yang telah disintesis diamati pola difraksi sinar-X-nya untuk kemudian dianalisis fasa dalam sampel. Berdasarkan data *Powder Diffraction File* (PDF) nomor #84-1285, TiO_2 (anatase) mempunyai struktur kristal yang

berbentuk *tetragonal* dengan panjang sumbu $a = b = 3{,}780$ Å, $c = 9{,}510$ Å (PCPDFWIN, 1998). Adapun pola difraksi dari standar TiO_2 anatase seperti yang terlihat pada (lampiran 3 halaman 57). Posisi puncak-puncak utama pada harga 2θ yang merupakan kekhasan dari struktur TiO_2 (anatase) yaitu pada 25° dan 48°.

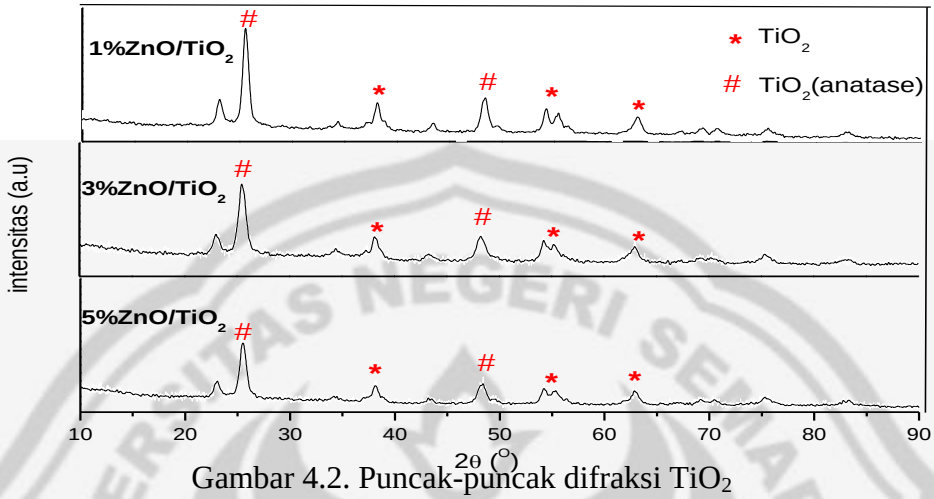
Pada penelitian awal dilakukan preparasi dengan menambahkan dopan ZnO 10%; 20% dan 30%. Difraktogram data XRD menunjukkan puncak utama pada 2θ sekitar 25° yang menjadi ciri khas dari senyawa TiO_2 anatase ternyata tidak terlihat jelas pada penambahan dopan ZnO 10%; 20% dan 30%. Hal ini dapat terjadi karena penambahan dopan ZnO yang terlalu banyak dapat menutupi puncak khas dari TiO_2 anatase. Sehingga kristal tidak cocok dengan standar PDF kristal TiO_2 maupun dengan ZnO yang memiliki puncak khas pada 2θ sekitar 35°.



Gambar 4.1. Pola difraksi nanokomposit ZnO/TiO_2 10%; 20% dan 30%

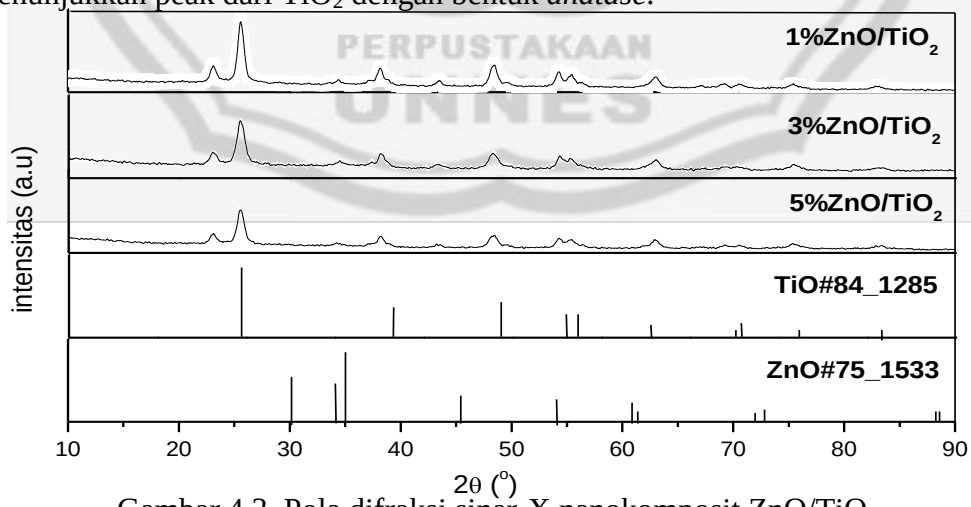
Karena penambahan dopan ZnO 10%; 20% dan 30% ternyata menutupi puncak TiO_2 sehingga dilakukan kembali preparasi ZnO/TiO_2 dengan variasi dopan kurang dari 10% yaitu dipilih dopan ZnO 1%; 3% dan 5% mol . Ternyata hasil difraktogram pada ketiga katalis menunjukkan puncak 2θ tertinggi berada pada 25°, puncak ini merupakan kekhasan dari puncak senyawa TiO_2. Kemudian

dilakukan pengecekan pada data *Powder Diffraction File* (PDF) untuk melihat kecocokan antara pola difraksi dari data standar dengan pola difraksi TiO_2 hasil pengukuran.



Gambar 4.2. Puncak-puncak difraksi TiO_2

Peak TiO_2 tidak terlihat secara jelas di daerah 2θ sebelum 20. Hal ini dapat terjadi karena peak TiO_2 baik *anatase* maupun *rutile* tidak muncul pada 2θ kurang dari 20°. Peak TiO_2 mulai terlihat antara 2θ = 23°- 50°. Peak TiO_2 ini terlihat jelas pada 2θ sekitar 25° dan 48°. Pada 2θ = 25° terlihat peak TiO_2 yang sangat tajam. Puncak ini merupakan puncak khas TiO_2 anatase. Serta daerah 2θ = 48° menunjukkan peak dari TiO_2 dengan bentuk *anatase*.



Gambar 4.3. Pola difraksi sinar-X nanokomposit ZnO/TiO_2.

Pada pola difraksi nanokomposit ZnO/TiO_2 1%; 3% dan 5%, puncak ZnO pada $2\theta = 35^o$ tidak terlihat jelas pada difraktogram, ini disebabkan ZnO tidak terdispersi sempurna pada permukaan TiO_2. Sifat dari prekursor Ti butoksida yang cepat terhidrolisis dan tidak segera bereaksi dengan prekursor lain (dalam hal ini ZnO) sehingga dengan cepat membentuk kristal TiO_2. Untuk mengetahui komposisi ZnO yang terdopankan maka perlu dilakukan karakterisasi *Energy Dispersive X-Ray Spectrocopy* (SEM-EDX). Pada pola difraksi nanokomposit ZnO/TiO_2 lebih cenderung sesuai dengan data standar JCPDF #84-1285 hal ini menunjukkan bahwa pada hasil preparasi nanokomposit ZnO/TiO_2 merupakan fasa dari TiO_2 berbentuk *anatase* sehingga dapat diketahui bahwa proses penambahan dopan ZnO yang dilakukan tidak mengubah strukur kristal katalis TiO_2.

Dari pola difraksi, ukuran kristal dapat diestimasi dengan menggunakan persamaan Debye-Scherrer: $D = \frac{0,9 \, . \, \lambda}{B \cos 6}$ di mana D merupakan ukuran kristalit, θ adalah sudut difraksi, λ merupakan panjang gelombang sinar-X yang digunakan, dan B merupakan *full width at half maximum* (FWHM) dari puncak refleksi dengan bantuan analisis *Lorentzian*. Hasil perhitungan ukuran kristal untuk setiap puncak refleksi ditunjukkan pada Tabel 4.2.

Tabel 4.2. Ukuran kristal variasi dopan ZnO

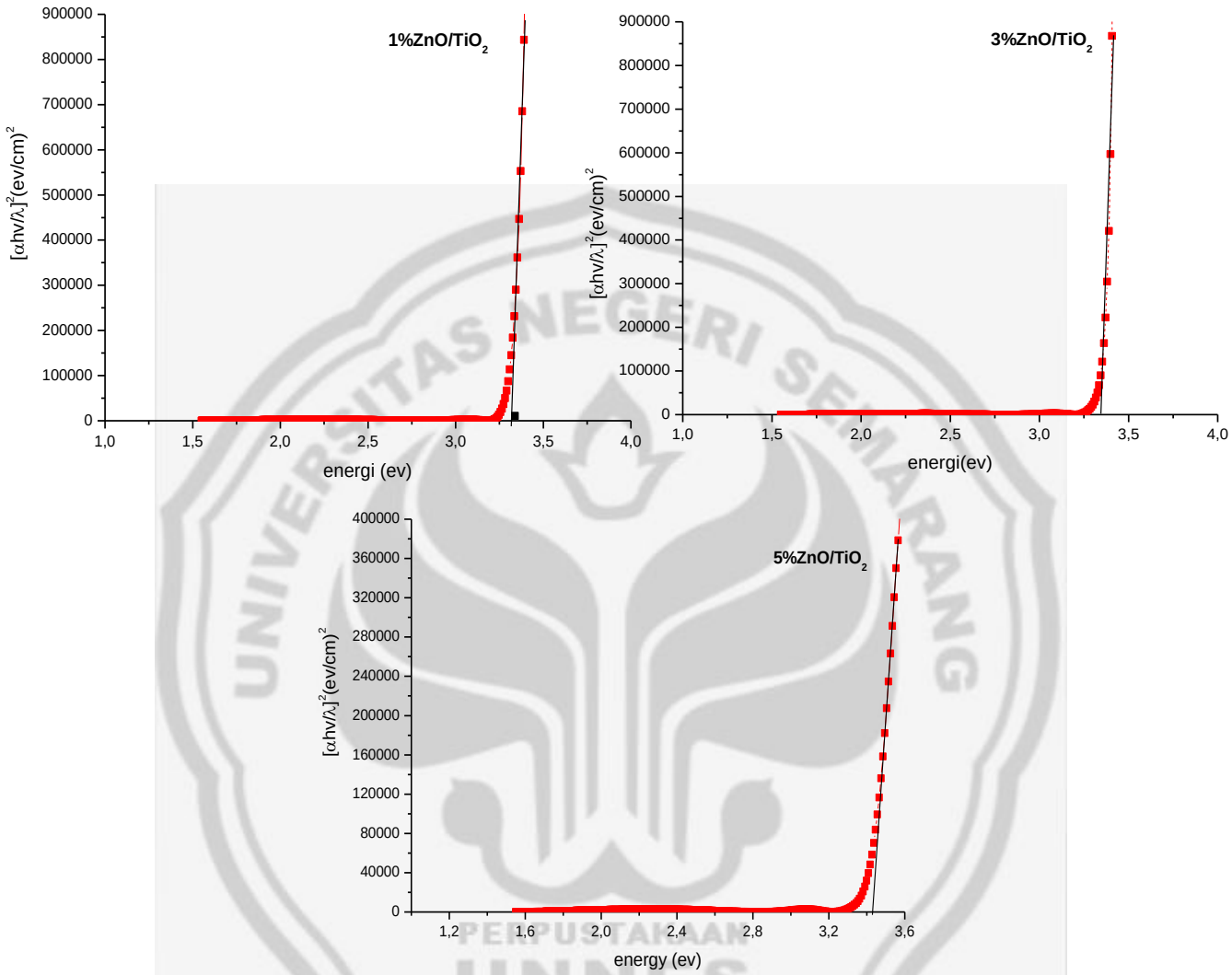
Sampel	FWHM	Ukuran (nm)
1%ZnO/TiO_2	0,6889	23,66
3%ZnO/TiO_2	0,8493	19,19
5%ZnO/TiO_2	0,9362	17,41

Dari hasil sintesis menunjukkan adanya penambahan dopan ZnO 1%; 3% dan 5% menyebabkan penurunan intensitas dan ukuran kristalnya semakin kecil hal ini disebabkan penambahan dopan ZnO dapat memperkecil ukuran agregat TiO_2 sehingga ukuran kristal menjadi lebih homogen. Dalam penelitian ini ternyata senyawa ZnO/TiO_2 termasuk kristal berukuran nano (23-17 nm) dan baik digunakan sebagai katalis, karena ukuran kristal yang kecil dapat memperluas permukaan katalis, sehingga kinerja katalis menjadi efektif. Tetapi adanya penambahan dopan ZnO yang terlalu banyak akan menyebabkan sebagian permukaan aktif dari TiO_2 tertutupi oleh kristal ZnO sehingga dapat menurunkan aktivitas katalis. Dengan demikian penambahan dopan ZnO yang semula dapat menjadi pendonor elektron yang mencegah terjadinya rekombinasi *elektron-hole* tidak dapat bekerja dengan baik.

4.2.2 *Diffuse Reflectance Ultra Violet* (DR-UV)

Karakterisasi dengan DR-UV dilakukan untuk menentukan besarnya *energi gap* yang dihasilkan oleh semikonduktor yang telah disintesis. *Energi gap* merupakan energi celah antara pita valensi yang penuh elektron dengan pita konduksi yang kosong elektron. Harga *energy gap* pada semikonduktor sangat penting karena berpengaruh terhadap kinerja semikonduktor dalam mengalirkan elektron dan *hole*. Energy *gap* yang terlalu kecil akan menyebabkan loncatan elektron dari pita valensi ke pita konduksi sehingga elektron kurang bebas, sedangkan *energy gap* yang terlalu besar akan menghambat loncatan elektron sehingga aliran elektron akan terhambat.

Perhitungan energi *gap* dihitung berdasarkan penarikan garis lurus dalam kurva antara energi foton (eV) terhadap $[\alpha.h.v/\lambda]^2$, ditunjukkan oleh Grafik 4.2.



Grafik 4.1. Grafik perhitungan energi *gap* nanokomposit 1% ZnO/TiO_2; 3% ZnO/TiO_2 dan 5% ZnO/TiO_2

Berdasarkan Grafik 4.1 diperoleh energi *gap* nanokomposit ZnO/TiO_2 hasil sintesis seperti yang disajikan pada Tabel 4.3.

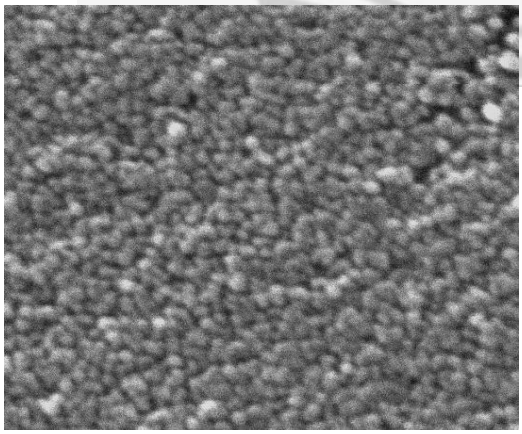
Tabel 4.3. Energi *Gap* nanokomposit ZnO/TiO_2

Sampel	Energi *Gap* (eV)
1%ZnO/TiO_2	3,31
3%ZnO/TiO_2	3,35
5%ZnO/TiO_2	3,42

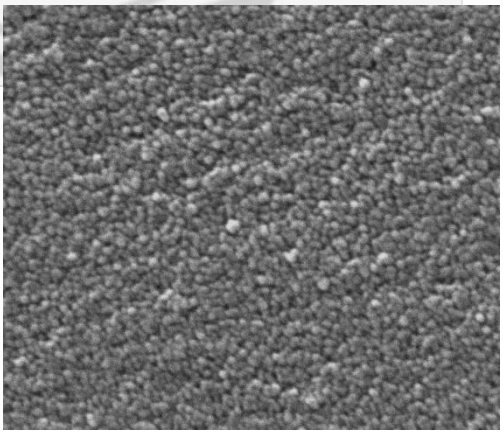
Dari Tabel 4.3 dapat dilihat bahwa energi *gap* nanokomposit ZnO/TiO_2 1%; 3% dan 5% menunjukkan peningkatan. Sehingga dengan adanya dopan ZnO selain dapat memperkecil ukuran partikel juga dapat meningkatkan energi *gap.* Tetapi jika dopan ZnO yang ditambahkan terlalu banyak sehingga menyebabkan energi *gap* akan lebih besar, maka loncatan elektron dari pita valensi ke pita konduksi akan terhambat yang akan berakibat menghambatnya aliran elektron. Berdasarkan analisis data tersebut, maka nanokomposit ZnO/TiO_2 berpotensi sebagai semikonduktor, serta dapat diaplikasikan sebagai fotokatalis.

4.2.3 *Scanning Electron Microscopy* (SEM)

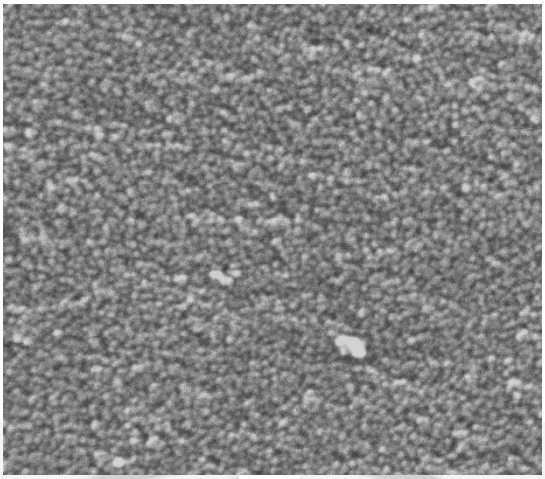
SEM digunakan untuk mengetahui morfologi dan pori-pori dari padatan yang telah disintesis. Salah satu syarat padatan sebagai katalis adalah tersedianya pori untuk memperluas permukaan yang dapat digunakan oleh substrat untuk bereaksi. Ukuran pori padatan tidak boleh terlalu besar ataupun terlalu kecil. Jika pori terlalu kecil maka penambahan luas permukaan semikonduktor akan sedikit. Jika pori terlalu besar maka semikonduktor akan bersifat rapuh dan tidak stabil terhadap perlakuan selama aplikasi. Hasil foto SEM ditunjukkan pada Gambar 4.2 berikut ini.



A

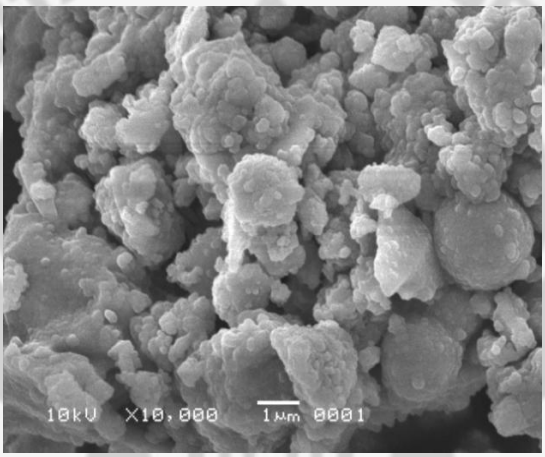


B



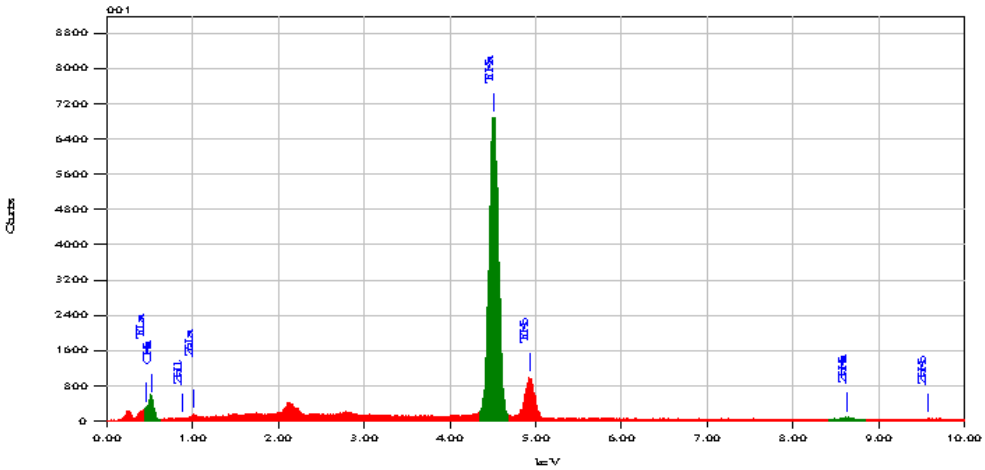
C

Gambar 4.4. Foto SEM 1% ZnO/TiO_2 (A); 3% ZnO/TiO_2 (B); 5% ZnO/TiO_2 (C) dengan Perbesaran 60000x



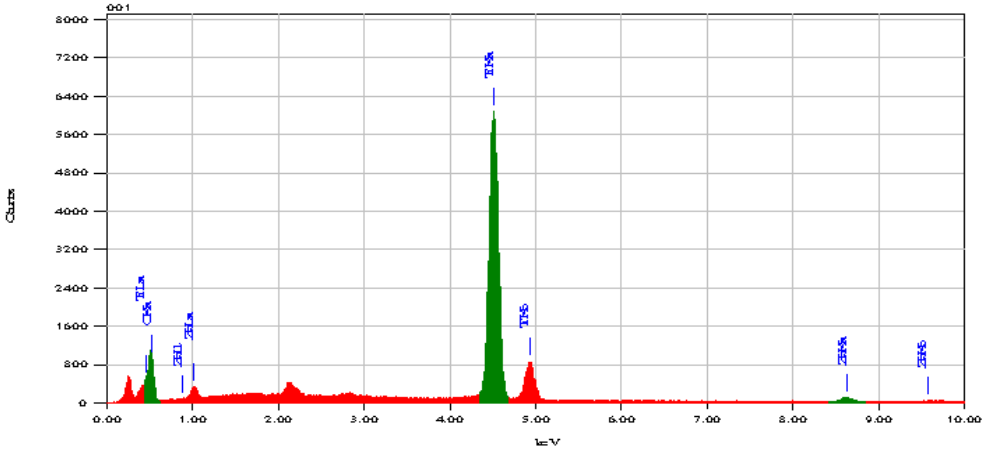
Gambar 4.5. Foto SEM ZnO/TiO_2 menggunakan metode sol gel
(Puji Astuti, 2010)

Hasil SEM ZnO/TiO_2 metode sol gel memperlihatkan bentuk kristal yang tidak homogen dan teramati dengan bentuk membulat. Ketidakhomogenan ini akibat adanya *sintering*, yaitu penggerombolan kristal karena adanya pemanasan yang tinggi. Jika dibandingkan dengan foto SEM menggunakan metode sol gel, ternyata metode sonokimia lebih baik karena dapat memecah agregat, sehingga atom terdifusi dengan sempurna dan ukuran kristalnya lebih homogen.



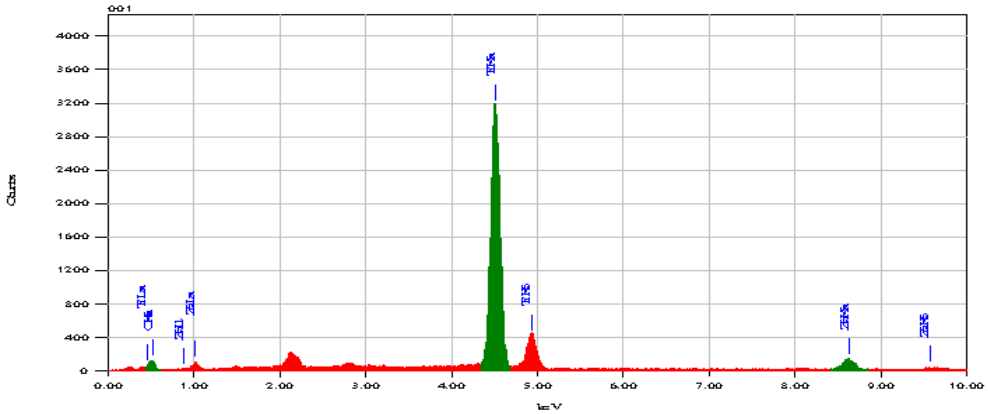
Element	(keV)	mass%	Error%	At%	Compound		mass%	Cation	K
O		39.50							
Ti K	4.508	58.35	0.68	97.37	TiO2	97.32	11.84	96.7477	
Zn K	8.630	2.15	2.51	2.63	ZnO	2.68	0.32	3.2523	
Total		100.00		100.00		100.00	12.16		

A



Element	(keV)	mass%	Error%	At%	Compound		mass%	Cation	K
O		38.96							
Ti K	4.508	56.76	0.71	94.77	TiO2	94.67	11.68	93.5498	
Zn K	8.630	4.28	2.61	5.23	ZnO	5.33	0.65	6.4502	
Total		100.00		100.00		100.00	12.32		

B



Element	(keV)	mass%	Error%	At%	Compound		mass%	Cation	K
O		37.53							
Ti K	4.508	52.56	0.65	87.86	TiO2	87.67	11.22	85.1959	
Zn K	8.630	9.91	2.38	12.14	ZnO	12.33	1.55	14.8041	
Total		100.00		100.00		100.00	12.78		

Grafik 4.2. Data SEM-EDX nanokomposit 1% ZnO/TiO_2 (A) ; 3% ZnO/TiO_2 (B); 5% ZnO/TiO_2 (C)

Pada spektrum EDX ZnO/TiO_2 memperlihatkan munculnya puncak Ti dan Zn. Puncak Ti ditunjukkan dengan warna hijau, sedangkan puncak Zn ditunjukkan dengan warna merah. Setelah dilakukan perhitungan dari data % massa Zn , maka didapatkan % mol Zn yang terdopankan dalam katalis TiO_2 dengan data sebagai berikut

Tabel 4.4 Persen mol Zn yang terdopankan dalam ZnO/TiO_2

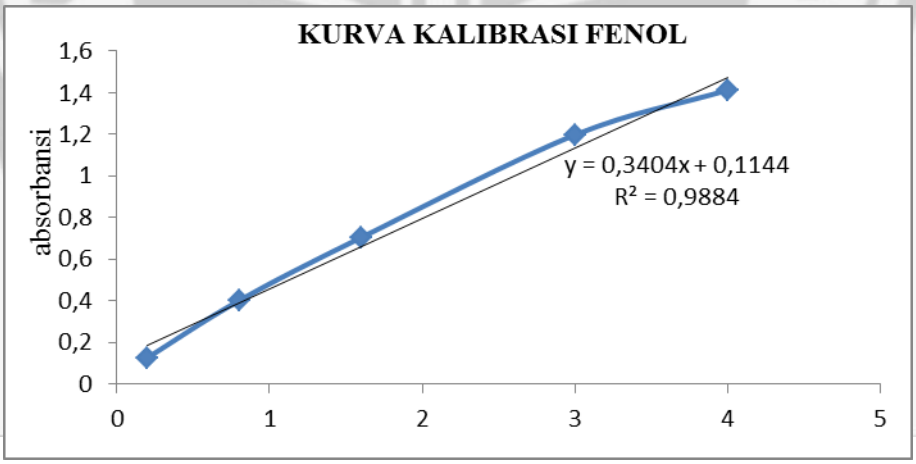
Sampel	% mol Zn (acuan)	%mol Zn terdopankan
1%ZnO/TiO_2	1	0,876
3%ZnO/TiO_2	3	1,76
5%ZnO/TiO_2	5	4,19

4.3. Uji Aktivitas Fotokatalis Nanokomposit ZnO/TiO_2

Reaksi fotodegradasi memerlukan empat komponen utama yang penting yaitu sumber cahaya, senyawa target, oksigen dan fotokatalis. Pada penelitian ini, sumber cahaya yang digunakan berupa lampu UV; senyawa target adalah fenol

dalam larutan berair, oksigen dari gas O_2 yang berada di udara yang berfungsi untuk menangkap elektron dari fotokatalis berupa ZnO/TiO_2. Fotodegradasi fenol dilakukan dengan bantuan sinar UV dengan panjang gelombang 365 nm, Pengadukan dilakukan supaya sinar UV dapat mengenai semua bagian fotokatalis secara merata dan memberi kesempatan pada katalis untuk bersinggungan dengan senyawa fenol.

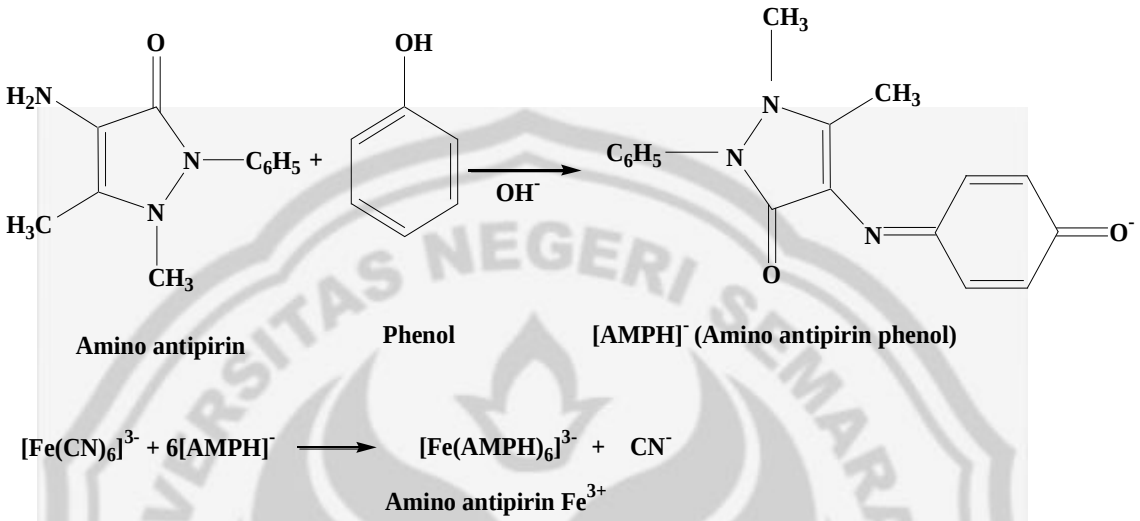
Pengukuran absorbansi sampel, menggunakan spektrofotometer UV-Vis yang terlebih dahulu menentukan panjang gelombang maksimum dan kurva kalibrasi dari larutan standar fenol. Kompleks fenol yang terbentuk mempunyai panjang gelombang maksimum sekitar 500 – 510 nm. Berdasarkan data penelitian diperoleh absorbansi maksimum pada panjang gelombang 506 nm dan kurva kalibrasi sebagai berikut :



Grafik 4.3. kurva kalibrasi larutan standar fenol

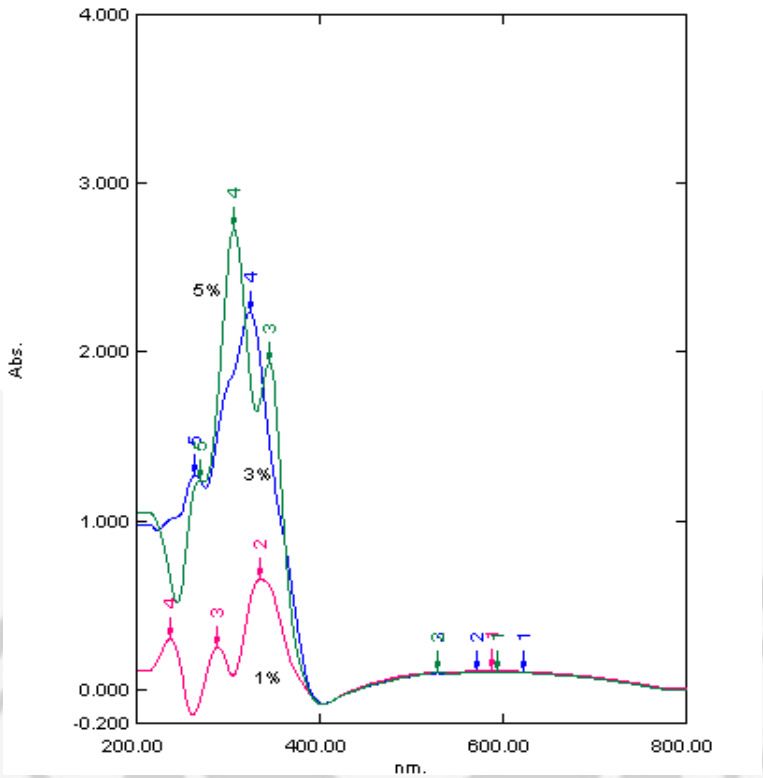
Penentuan kadar fenol dilakukan menggunakan 4-amino antipirin yang akan mengikat senyawa fenol kemudian dikomplekskan dengan kalium ferisianida membentuk senyawa kompleks berwarna kuning-kemerahan. Senyawa hasil

reaksi pembentukan kompleks fenol-aminoantipirin-Fe^{3+} dapat dilihat pada Gambar 4.3, struktur $[AMPH]^-$ yang terbentuk terstabilkan oleh adanya perpanjangan ikatan rangkap konjugasi.



Gambar 4.6. Pembentukan kompleks aminoantipirin fenol dengan ferisianida (Kidak, R., dan N. H. Ince. 2007)

Jika dilihat dari spektra absorbansi gabungan data *Diffuse Reflectance Ultra Violet Visible*, katalis 1% ZnO/TiO_2; 3% ZnO/TiO_2 dan 5% ZnO/TiO_2 pada panjang gelombang 200-400 nm menunjukkan peningkatan nilai absorbansi. Hasil absorbansi tertinggi terdapat pada penambahan ZnO 5%. Dari data tersebut, semakin banyaknya energi yang diserap maka elektron akan mengalami transisi dari keadaan *ground state* ke keadaan tereksitasi yang memiliki energi lebih tinggi. Dengan adanya penambahan ZnO yang berfungsi sebagai donor elektron dari pita konduksi ZnO ke pita konduksi TiO_2, akibatnya dapat mengurangi laju rekombinasi pasangan *elektron-hole*, sehingga proses fotokatalisis semakin efektif.



Grafik 4.4. Spektra absorbansi gabungan 1% ZnO/TiO_2(merah); 3% ZnO/TiO_2(biru); 5% ZnO/TiO_2(hijau)

Sampel diambil pada tanggal 24 Juli 2011 pukul 10.00 WIB. Sampel didegradasi menggunakan waktu penyinaran 120 menit dan massa katalis 75 mgram (Astutik, 2010). Persentase degradasi dapat dihitung dengan menggunakan persamaan (Ali dan Siew, 2006: 4) :

$$\text{Persentase degradasi (\%D)} : \frac{Co - Ct}{Co} x100\% \qquad (1)$$

Keterangan :

C_o : konsentrasi pada saat 0 menit (mula-mula)

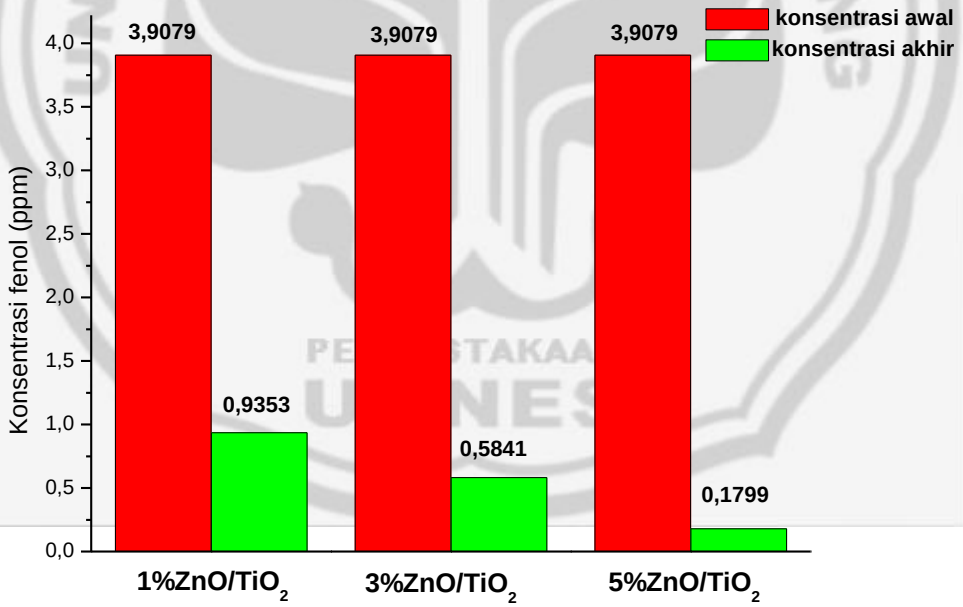
C_t : konsentrasi pada saat t menit

Degradasi fotokatalitik dengan menggunakan nanokomposit ZnO/TiO_2 menunjukkan penurunan konsentrasi fenol yaitu 76,0664 % untuk sampel dengan penambahan ZnO/TiO_2 1%, untuk sampel dengan penambahan ZnO/TiO_2 3%

didapatkan persentase degradasi sebesar 85,0533 % dan untuk sampel dengan penambahan ZnO/TiO_2 5% didapatkan persentase degradasi sebesar 95,3965 %. Berdasarkan data diatas, terlihat bahwa kinerja katalis nanokomposit ZnO/TiO_2 1%; 3% dan 5% dapat dikatakan baik dalam mendegradasi limbah cair fenol.

Tabel 4.5 Hasil Perhitungan % Degradasi fenol

sampel	absorbansi	konsentrasi awal (ppm)	konsentrasi sisa (ppm)	konsentrasi terdegradasi (ppm)	% Degradasi
tanpa katalis	1,4554	3,9079	-	-	-
1% ZnO/TiO_2	0,4031	3,9079	0,9353	2,9726	76,0664
3% ZnO/TiO_2	0,2788	3,9079	0,5841	3,3238	85,0533
5% ZnO/TiO_2	0,1357	3,9079	0,1799	3,728	95,3965



Gambar 4.7 konsentrasi fenol sebelum dan setelah terdegradasi

BAB 5

PENUTUP

5.1. Kesimpulan

Berdasarkan hasil penelitian dan pembahasan, maka dapat diambil kesimpulan sebagai berikut:

1. Penambahan dopan ZnO 1%; 3% dan 5% tidak mengubah struktur kristal TiO_2 anatase, tetapi dapat mempengaruhi intensitas dan ukuran agregat kristal menjadi semakin kecil.
2. Nanokomposit ZnO/TiO_2 1%; 3% dan 5% menghasilkan nilai band*gap* yang semakin meningkat, tetapi penambahan dopan ZnO yang terlalu banyak akan menghambat aliran elektron karena energi *gqp* yang terlalu besar.
3. Penambahan dopan ZnO 1%; 3% dan 5% menyebabkan ukuran partikel semakin kecil sehingga permukaan partikel semakin luas sehingga kemampuan katalis ZnO/TiO_2 akan efektif dalam mendegradasi fenol, tetapi penambahan dopan ZnO 10%; 20% dan 30% pada puncak TiO_2 tidak terlihat sebagai puncak utama karena dopan ZnO menutupi permukaan aktif TiO_2 sehingga dapat menyebabkan penurunan aktivitas katalis.

5.2. Saran

Berdasarkan hasil penelitian yang telah dilakukan, maka penulis dapat memberi saran antara lain:

1. Perlu dilakukan karakterisasi luas permukaan katalis ZnO/TiO_2 agar diperoleh pengaruhnya terhadap ukuran kristal dan pada proses degradasi fenol.
2. Perlu diperbanyak lagi variasi dopan ZnO agar didapatkan katalis ZnO/TiO_2 dengan penambahan dopan ZnO sampai pada kondisi optimumnya.
3. Perlu dilakukan analisis pendahuluan terhadap senyawa beserta logam yang terdapat didalam sampel limbah fenol sebelum nantinya diaplikasikan untuk fotokatalisis.

UNIVERSITAS NEGERI SEMARANG
PERPUSTAKAAN
UNNES

DAFTAR PUSTAKA

Abdullah, Mikrajuddin. 2009. *Penjernihan Air Dari Pencemar Organik dengan Proses Fotokatalis pada Permukaan Titanium Dioksida (TiO_2).* Jurnal Nanosains dan Nanoteknologi. Berita Penelitian Institut Teknologi Bandung. ISSN 1979-0880, 53-55

Ali, R dan Siew, O.B. 2006. *Photodegradation of New Methylene Blue N In Aqueous Solution Using Zink Oxide And Titanium Dioxide as Catalyst.* Chemistry Departement, Faculty of Science. Universiti Teknologi Malaysia, Johor Baru. *Jurnal Teknologi*, 45(F) Dis. 2006: 31 – 42

Ali, R., Bakar , Wan Azelee Wan Abu dan Teck, lee Kin. 2010. *Zn/ZnO/TiO_2 and Al/ Al_2O_3/TiO_2 Photocatalysts for the Degradation Of Cypermenthrin*. Department of Chemistry, Faculty of Science, University Teknologi Malaysia, J. Catalyst., 196, 73-85.

Astutik, Puji. 2010. *Efektivitas Degradasi Fenol Secara Fotokatalitik dengan Padatan $ZnTiO_3$ yang Dipreparasi Dengan Metode Sol-Gel.*Skripsi Kimia. Universitas Negeri Semarang

Azuan, Abdul Rahman dan Teong, lee Keat. 2001. *Solar Photocatalytic Degradation Of Tartrazine Using Titanium Dioxide.* Chemistry Departement, Faculty of Science. Universiti Teknologi Malaysia, Johor Baru. 38 (F) Dis.2001: 31-40

Cotton, F. A., dan Wilkinson, G. 1989. *Kimia Anorganik Dasar* (terj. S. Suharto). Universitas Indonesia. Press, Jakarta, 402.

Ebrahimifard, Reza. 2010. *Synthesis of ZnO/TiO_2 Core/Shell Type Nanocomposite via Sol-Gel Method*. Journal Key Engineering Materials (Vol. 471 - 472). University of Teheran, Iran

Faezi,M. 2008. *Two Step Sonochemical Synthesis Of ZnO/TiO_2 Nanocomposite*. Materials Research Bulletin 43 (2008) 1066–1073 . Department of Materials Science and Engineering, National Cheng Kung University, Tainan 701, Taiwan

Fatimah, Is., Kamalia, Tahir, I., Sugiarto, E., Wijaya, K. 2006. *Utilisasi TiO_2-Zeolit Dan Sinar UV Untuk Fotodegradasi Zat Warna Congo Red* Indonesia Journal of Chemistry., 2006,6(3),231-237.

Febrian, Muhammad Basit. 2008. *Pengembangan Sensor Chemical Oxygen Demand (COD) Berbasis Fotoelektrokatalis: Evaluasi Respon Terhadap Beberapa Surfaktan.* Skripsi Kimia. Universitas Indonesia, Depok.

Fessenden, Ralp J dan Fessenden, Joan S. 1992. *Kimia Organik*. Jilid II. Jakarta : Erlangga. 468

Gunlazuardi. 2002. *Evaluasi Deklorinasi dan Pemecahan Cincin Aromatis Selama Degradasi Pentaklorofenol Secara Fotokatalisis Pada Permukaan Lapisan Tipis Titanium Dioksida*. Department of Chemistry, University of Indonesia, Kampus Baru UI-Depok 16424, Indonesia

Guo, Jianfeng. 2010. *Photodegradation of Rhodamine B on Sulfur Doped ZnO/TiO_2 Nanocomposite Photocatalyst under Visible-light Irradiation.* Department of Chemistry and Shanghai Laboratory of Molecular Catalyst, Shanghai University. Journal Chemistry Vol 2 (28) 2144-2150

Hadiyawarman. 2008. *Fabrikasi Material Nanokomposit Superkuat, Ringan dan Transparan Menggunakan Metode Simple Mixing*. Jurnal Nanosains & Nanoteknologi. Vol 1, No 1, Februari 2008: 14-21.

Joni, I Made. 2007. *Diktat mata kuliah pengantar biospektroskopi.* Padjadjaran: Jurusan Fisika Universitas Padjadjaran

Kurniawan, Cepi. 2009. *Pengenalan Analisis Kristal XRD dan SEM*. Kimia. Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam. Semarang : UNNES

Getoff, Nikola. 1996. *Radiation-Induced Degradation of Water Pollutants-State of the Art.* Institute of Theoretical Chemistry and Radiation Chemistry. University of Vienna, Austria. Vol (47) 586-589

Rao, C. 2004. *The Chemistry of Nanomaterials: Synthesis, Properties and Applications*. Volume 1 : 3-527-30686-2

Setiawan. 2007. *Modul Pengantar Kuliah Semikonduktor*. Jurusan Pendidikan Fisika. Universitas Pendidikan Indonesia

Slamet, Arbianti R., dan Daryanto. 2005. *Pengolahan limbah organik (fenol) dan logam berat (Cr^{6+} atau Pt^{4+}) secara simultan dengan fotokatalis TiO_2, ZnO-TiO_2 dan CdS-TiO_2.* Departemen Teknik Gas dan Petrokimia, Fakultas Teknik, Universitas Indonesia, Depok. Vol. 9(2) 66-71

Suslick, S Kenneth. 1999. *Applications of ultrasound To materials chemistry. Annual Reviews. Mater. Sci. 29:295–326*

Thanittha. 2009. *Characterization of ZnO/TiO_2 Nanocomposites Synthesized by Flame Spray Pyrolysis.* Nanoscience Research Laboratory (NRL), Department of Chemistry, Faculty of Science, Chiang Mai University. *23(1): 87-9*0

Wahyuni, Endang Tri. 2004. Effect of Cr (VI) Ions On The Efectiveness of Clorophenol Photodegradation. *Indonesian Journal of Chemistry*, 4 (3), 156-160

Wardhani, Sri. 2008. *Studi Pengaruh Konsentrasi Zn (II) Pada Preparasi Katalis Zeolit-ZnO Terhadap Oksidasi Fenol*. Malang : Kimia FMIPA Universitas Brawijaya. Vol. 11, No.3, 199-209

Widyaningsih,Elsa. 2010. *Prinsip Dasar Spektrofotometer UV Visible*. Jurusan Teknik Kimia. FMIPA. Universitas Udayana. Denpasar

UNIVERSITAS NEGERI SEMARANG
PERPUSTAKAAN
UNNES

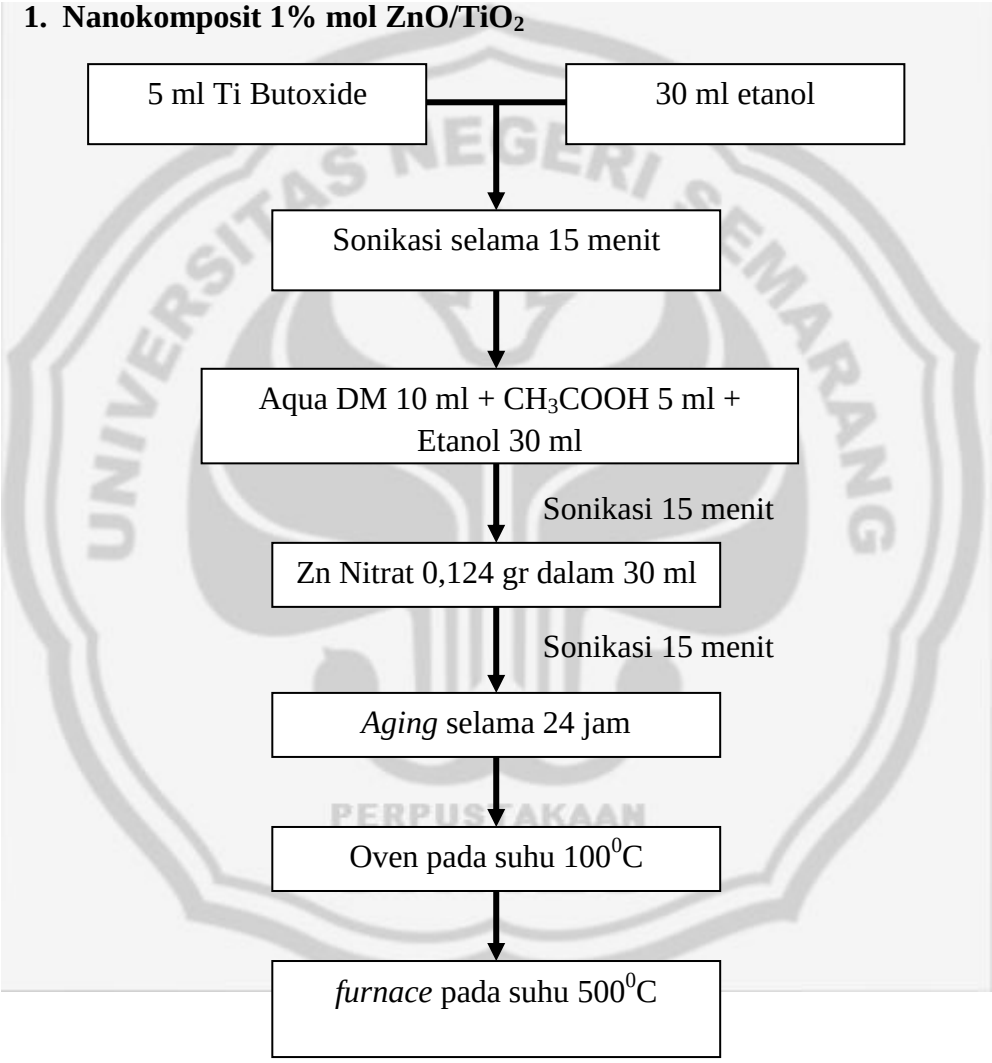
LAMPIRAN 1

DIAGRAM ALIR METODE PENELITIAN

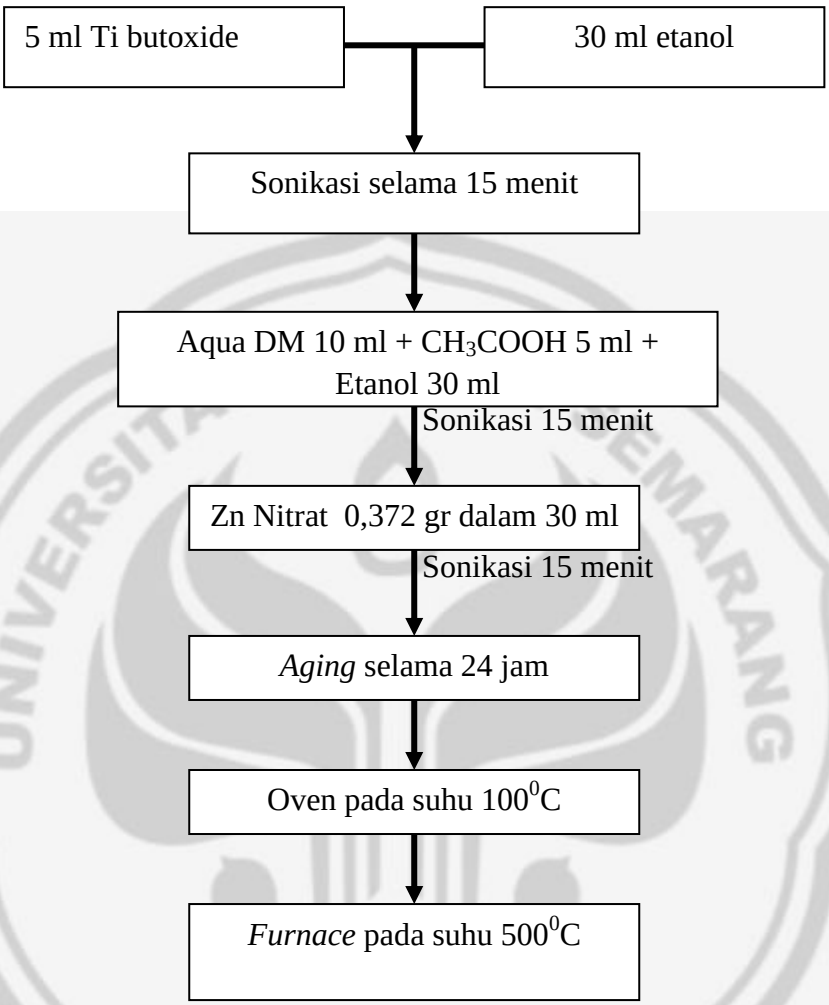
Skema Kerja:

A. Preparasi Nanokomposit ZnO/TiO_2

1. Nanokomposit 1% mol ZnO/TiO_2

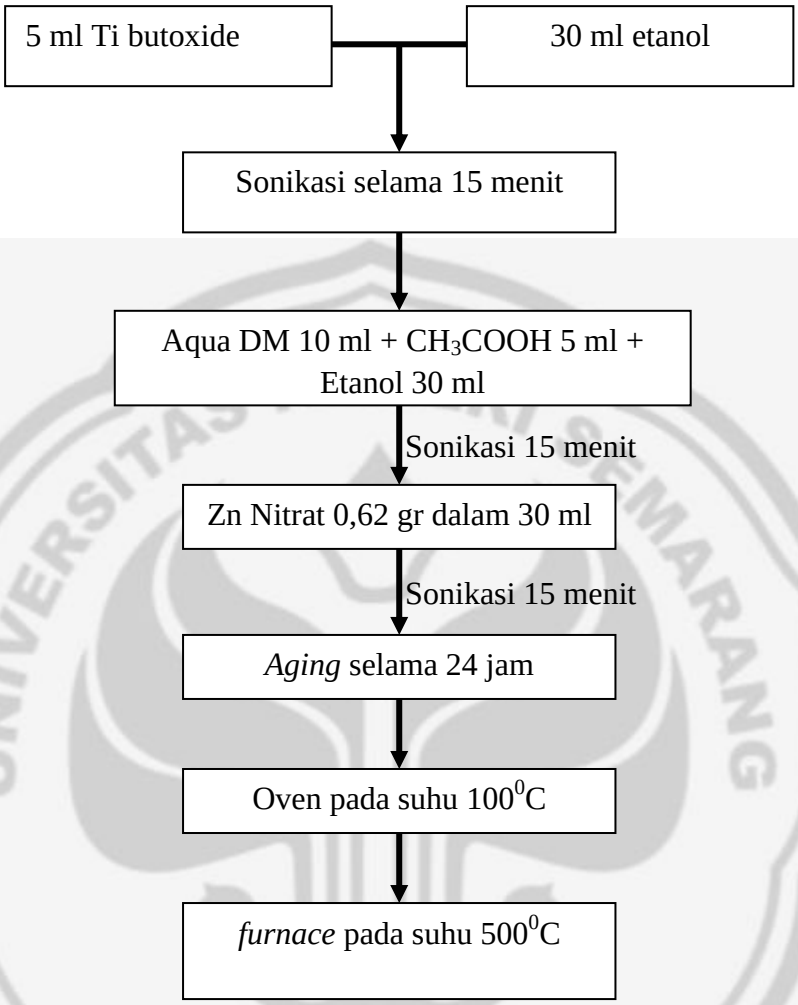


2. Nanokomposit 3% mol ZnO/TiO_2

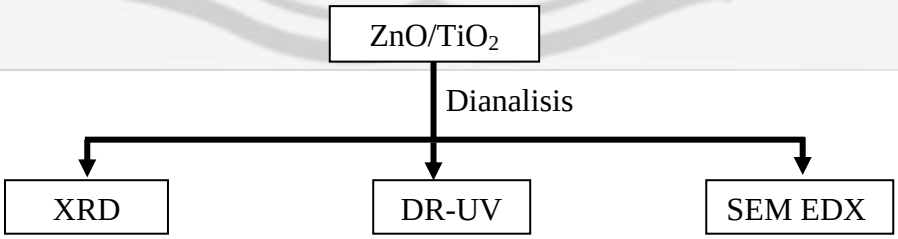


UNIVERSITAS SEMARANG
PERPUSTAKAAN
UNNES

3. Nanokomposit 5% mol ZnO/TiO_2



B. Karakterisasi Nanokomposit ZnO/TiO_2



C. Pembuatan Kurva Kalibrasi Fenol

larutan standar 0; 0,2; 0,8; 1,6; 3; 4; 5 ppm

↓

2,5 mL NH_4OH 0,5 N atur pH menjadi 7,9 ± 0,1 dengan penambahan larutan penyangga fosfat

↓

komplekskan dengan 1 ml larutan 4-aminoantipirin 2%, tambah kalium ferisianida 8% 1 ml

↓ Tempatkan larutan dalam labu ukur 250 ml . tambah aqua DM sampai batas.

Aduk diamkan 3 menit sampai timbul warna merah

↓

Analisis dengan Spektrofotometer UV Vis pada panjang gelombang 506 nm

PERPUSTAKAAN UNNES

D. Uji Aktivitas Nanokomposit ZnO/TiO_2 dalam Degradasi Fenol

1) Sebelum Penambahan Nanokomposit ZnO/TiO_2

Limbah Fenol 100 ml

↓ saring

2,5 mL NH_4OH 0,5 N atur pH menjadi 7,9 ± 0,1 dengan penambahan larutan penyangga fosfat

↓

komplekskan dengan 1 ml larutan 4-aminoantipirin 2%, tambah kalium ferisianida 8% 1 ml

↓ Masukkan dalam labu 250 ml, tambah aqua DM

Aduk diamkan 3 menit sampai timbul warna merah

↓

Analisis dengan Spektrofotometer UV Vis

2) Setelah Penambahan Nanokomposit ZnO/TiO_2

Limbah fenol 100 ml

↓

filtrat ditambah ZnO/TiO_2 1%, 3% dan 5% 75 mg

↓

Stirer kontinyu + Sinari UV 120 menit

↓

filtrat ditambah 2,5 mL NH_4OH 0,5 N atur pH menjadi 7,9 ± 0,1 dengan penambahan larutan penyangga fosfat

↓

komplekskan dengan 1 ml larutan 4-aminoantipirin 2%, aduk, tambah kalium ferisianida 8% 1 ml

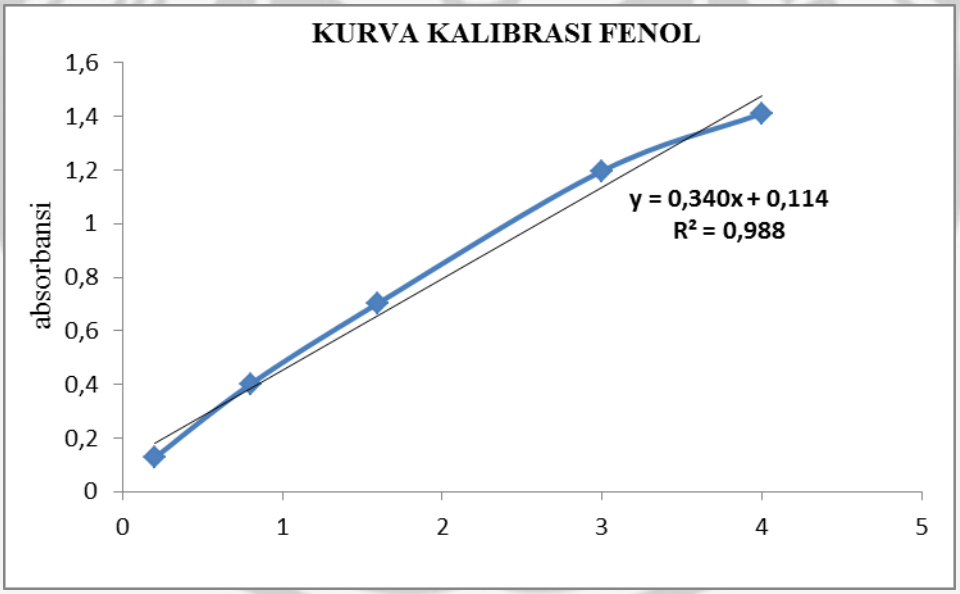
↓ Masukkan dalam labu 250 ml, tambah aqua DM

Analisis dengan Spektrofotometer UV Vis

LAMPIRAN 2

KURVA KALIBRASI FENOL

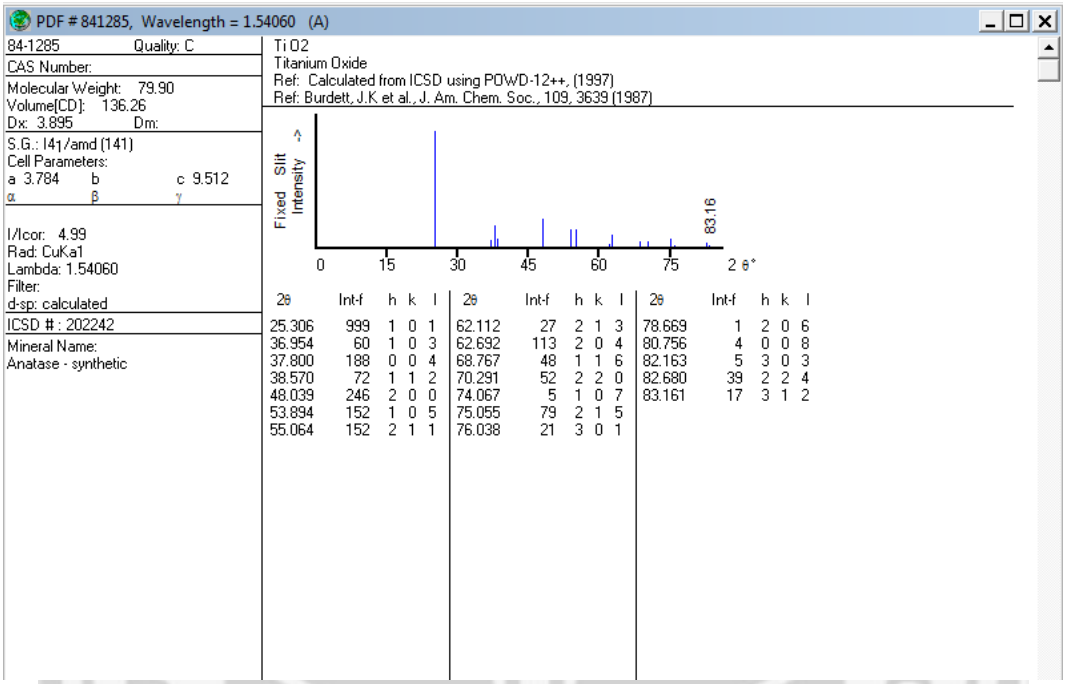
konsentrasi (ppm)	absorbansi
0,2	0,126
0,8	0,401
1,6	0,704
3	1,197
4	1,412



LAMPIRAN 3

Standar PDF Kristal

1. Difraktogram standar TiO_2 sebagai pembanding hasil analisis XRD



PDF # 841285, Wavelength = 1.54060 (A)

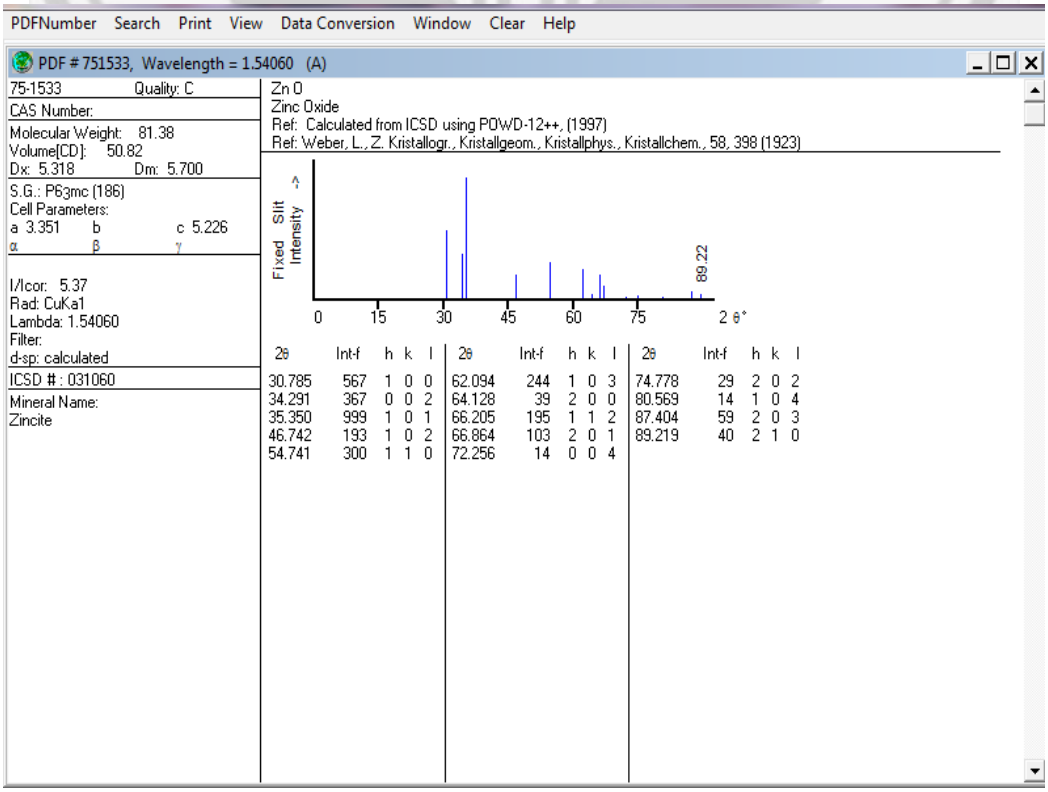
84-1285 Quality: C
CAS Number:
Molecular Weight: 79.90
Volume[CD]: 136.26
Dx: 3.895 Dm:
S.G.: I4₁/amd (141)
Cell Parameters:
a 3.784 b c 9.512
α β γ

I/Icor: 4.99
Rad: CuKa1
Lambda: 1.54060
Filter:
d-sp: calculated
ICSD # : 202242
Mineral Name:
Anatase - synthetic

Ti O2
Titanium Oxide
Ref: Calculated from ICSD using POWD-12++, (1997)
Ref: Burdett, J.K et al., J. Am. Chem. Soc., 109, 3639 (1987)

2θ	Int-f	h	k	l	2θ	Int-f	h	k	l	2θ	Int-f	h	k	l
25.306	999	1	0	1	62.112	27	2	1	3	78.669	1	2	0	6
36.954	60	1	0	3	62.692	113	2	0	4	80.756	4	0	0	8
37.800	188	0	0	4	68.767	48	1	1	6	82.163	5	3	0	3
38.570	72	1	1	2	70.291	52	2	2	0	82.680	39	2	2	4
48.039	246	2	0	0	74.067	5	1	0	7	83.161	17	3	1	2
53.894	152	1	0	5	75.055	79	2	1	5					
55.064	152	2	1	1	76.038	21	3	0	1					

2. Difraktogram standar ZnO sebagai pembanding hasil analisis XRD



PDFNumber Search Print View Data Conversion Window Clear Help

PDF # 751533, Wavelength = 1.54060 (A)

75-1533 Quality: C
CAS Number:
Molecular Weight: 81.38
Volume[CD]: 50.82
Dx: 5.318 Dm: 5.700
S.G.: P6₃mc (186)
Cell Parameters:
a 3.351 b c 5.226
α β γ

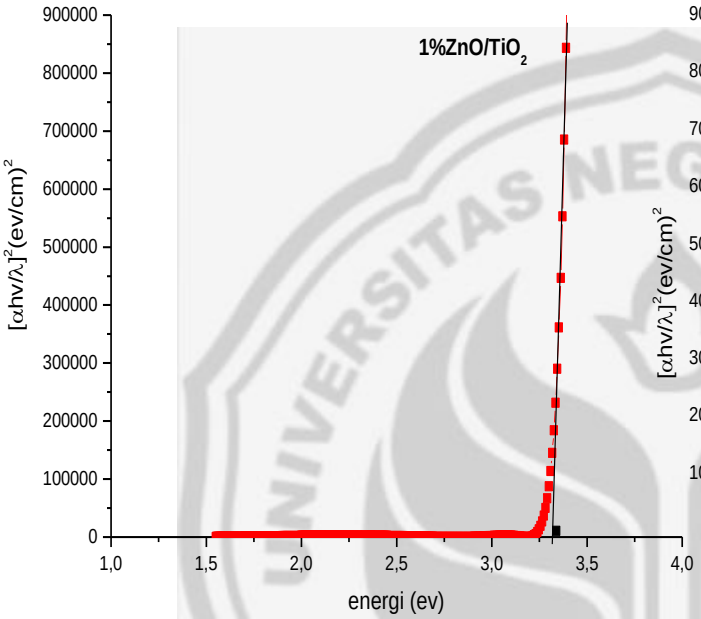
I/Icor: 5.37
Rad: CuKa1
Lambda: 1.54060
Filter:
d-sp: calculated
ICSD # : 031060
Mineral Name:
Zincite

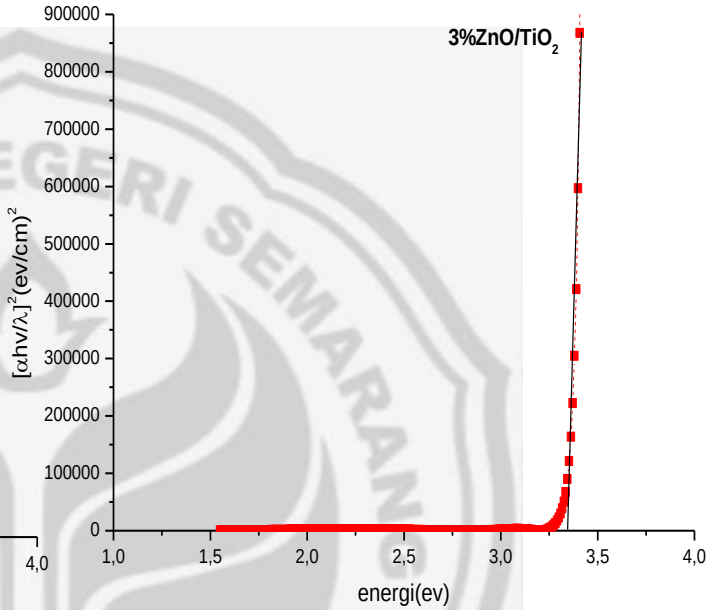
Zn O
Zinc Oxide
Ref: Calculated from ICSD using POWD-12++, (1997)
Ref: Weber, L., Z. Kristallogr., Kristallgeom., Kristallphys., Kristallchem., 58, 398 (1923)

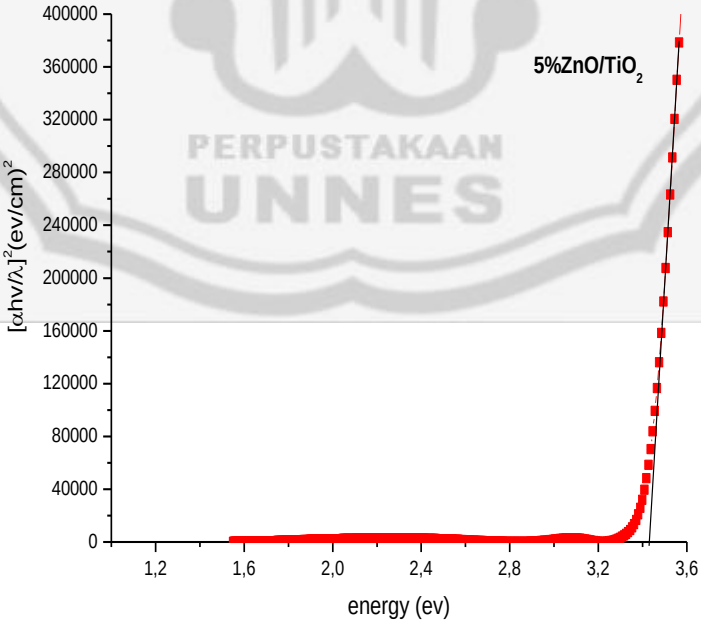
2θ	Int-f	h	k	l	2θ	Int-f	h	k	l	2θ	Int-f	h	k	l
30.785	567	1	0	0	62.094	244	1	0	3	74.778	29	2	0	2
34.291	367	0	0	2	64.128	39	2	0	0	80.569	14	1	0	4
35.350	999	1	0	1	66.205	195	1	1	2	87.404	59	2	0	3
46.742	193	1	0	2	66.864	103	2	0	1	89.219	40	2	1	0
54.741	300	1	1	0	72.256	14	0	0	4					

LAMPIRAN 4

GRAFIK PERHITUNGAN ENERGI *GAP*



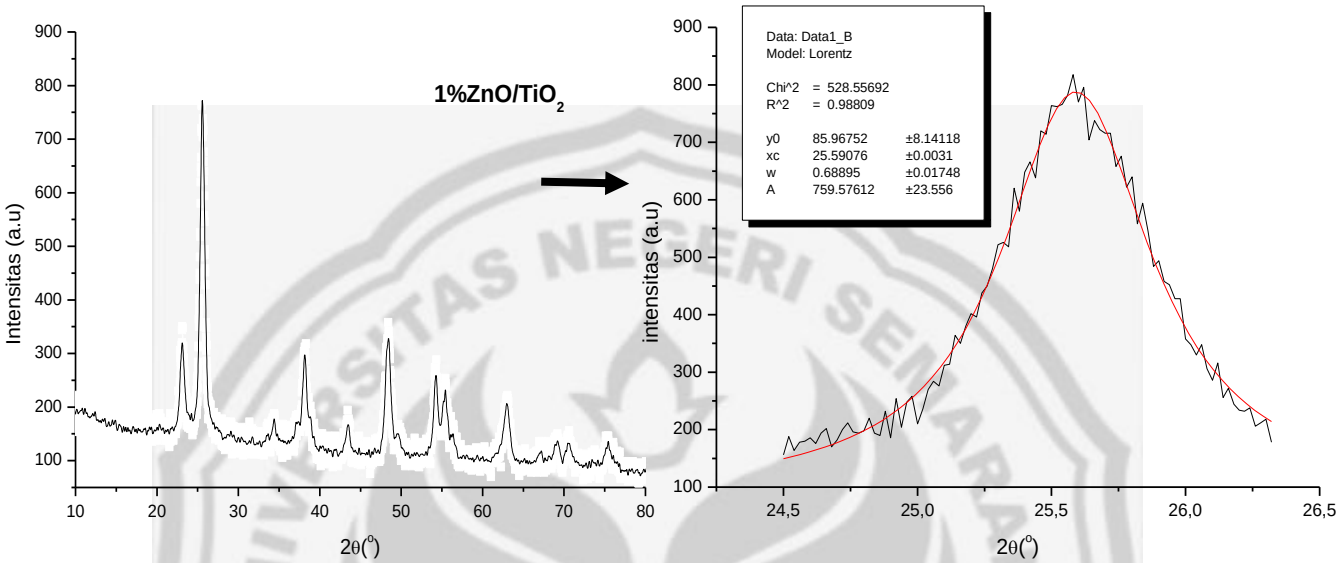


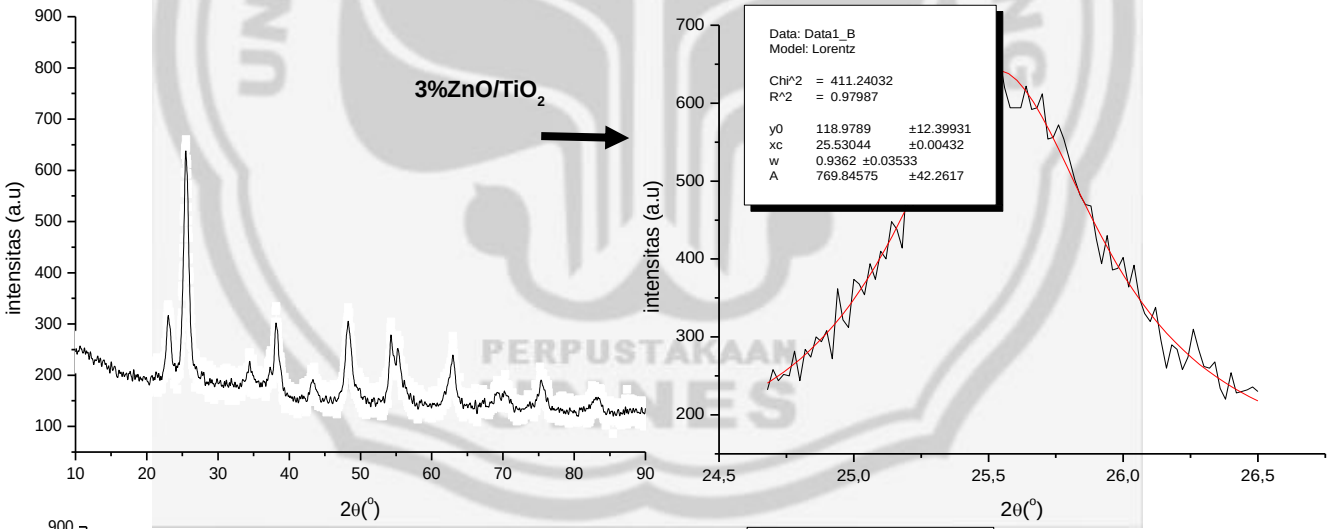


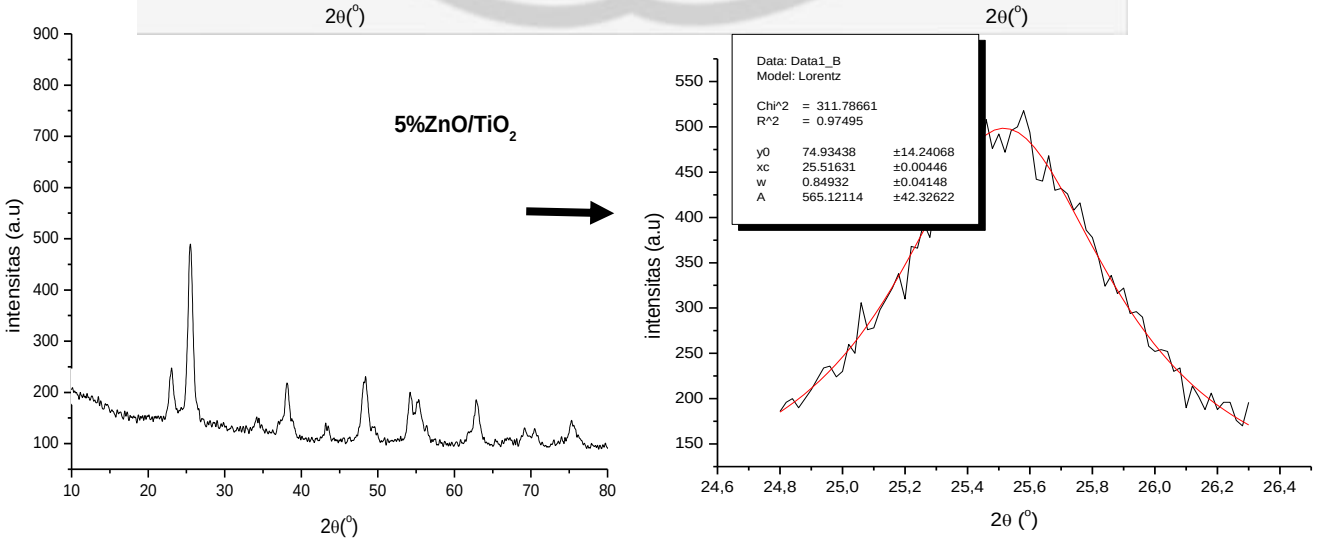
UNIVERSITAS NEGERI SEMARANG
PERPUSTAKAAN UNNES

LAMPIRAN 5

GRAFIK PERHITUNGAN UKURAN KRISTAL DENGAN *ANALYSIS LORENTZIAN*







LAMPIRAN 6

PERHITUNGAN % MOL KOMPOSISI Zn DARI DATA SEM EDX

1. **1% mol ZnO/TiO_2**

Unsur	% massa
O	39,5
Ti	58,35
Zn	2,15

% mol Zn dalam ZnO/TiO_2 = $\frac{mol\ Zn}{mol\ Zn + mol\ Ti + mol\ O} x\ 100\%$

$= \frac{0,0326}{0,0326+1,218+2,468} x\ 100\%$ = **0,876 %**

2. **3% mol ZnO/TiO_2**

Unsur	% massa
O	38,96
Ti	56,76
Zn	4,28

% mol Zn dalam ZnO/TiO_2 = $\frac{mol\ Zn}{mol\ Zn + mol\ Ti + mol\ O} x\ 100\%$

$= \frac{0,065}{0,065+1,185+2,435} x\ 100\%$ = **1,76 %**

3. **5% mol ZnO/TiO_2**

Unsur	% massa
O	37,53
Ti	52,56
Zn	9,91

% mol Zn dalam ZnO/TiO_2 = $\frac{mol\ Zn}{mol\ Zn + mol\ Ti + mol\ O} x\ 100\%$

$= \frac{0,1506}{0,1506+1,0977+2,345} x\ 100\%$ = **4,19 %**

UNIVERSITAS NEGERI SEMARANG
PERPUSTAKAAN
UNNES

LAMPIRAN 7

FOTO DOKUMENTASI

ZnO/TiO_2 1%

ZnO/TiO_2 3%

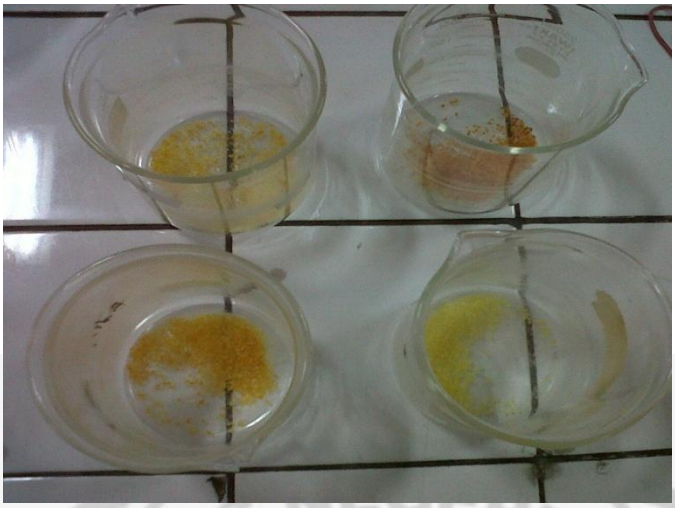
ZnO/TiO_2 5%

Gambar 1. Kristal hasil sintesis

Gambar 2. Larutan ZnO/TiO_2 setelah sonikasi

Gambar 3. Proses sonikasi ZnO/TiO_2

Gambar 4. Alat UV dengan panjang gelombang 254 nm dan 365 nm



Gambar 5. ZnO/TiO_2 setelah di oven suhu 100^oC

Gambar 6. Sampel limbah fenol setelah di degradasi

Gambar 7. Sampel fenol setelah di komplekskan