

SINTESIS DAN APLIKASI SiO₂ DARI DAUN BAMBU WULUNG (*Gigantochloa atrovioleacea*) SEBAGAI PENGEMBAN FOTOKATALIS UNTUK DEGRADASI PEWARNA CONGO RED

SYNTHESIS AND APPLICATION OF SiO₂ PREPARED FROM BLACK BAMBOO (*Gigantochloa atrovioleacea*) LEAF ON CONGO RED PHOTODEGRADATION

Kun Sri Budiasih^{*1)}, Anti Kolonial Prodjosantosa¹, M. Pranjoto Utomo¹, T. Christyan¹

¹ Jurusan Pendidikan Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Negeri Yogyakarta, Yogyakarta, Indonesia

*email korespondensi: kunsb@uny.ac.id

Abstrak

Penelitian ini bertujuan untuk mensintesis nanosilika dari daun bambu dan mengaplikasikannya sebagai pengemban fotokatalis CuO (0,25% CuO_x@SiO₂) pada reaksi degradasi *congo red*. Senyawa SiO₂ dihasilkan dari abu daun bambu wulung (*Gigantochloa atrovioleacea*) melalui proses kalsinasi pada suhu 800°C selama 6 jam. Senyawa 0,25% CuO_x@SiO₂ yang dihasilkan selanjutnya dikarakterisasi dengan UV-Vis *diffuse reflectance spectra* dan uji aktivitas adsorbsinya pada keadaan gelap, dilanjutkan uji aktivitas fotodegradasi larutan pewarna *congo red* pada sinar UV dan sinar tampak. Analisis Difraksi sinar X menunjukkan senyawa SiO₂ yang bersifat kristalin, ditandai dengan puncak tajam pada $2\theta=21,87$ (sesuai dengan JCPDS PDF No. 39-1425). Analisis UV-Vis *diffuse reflectance* menunjukkan bahwa energi celah pita senyawa 0,25% CuO_x@SiO₂ adalah 4,269 eV. Aktivitas adsorpsi sampel mengikuti pola isoterm adsorpsi Freundlich dengan nilai kapasitas adsorpsi 2011,731425 mol/gram. Aktivitas fotokatalitiknya terhadap degradasi *congo red* pada sinar UV dan sinar tampak mengikuti laju reaksi orde dua dengan nilai laju reaksi 0,010464.C² pada sinar UV dan 0.010481.C² pada sinar tampak.

Kata kunci: CuO@SiO₂, *Gigantochloa atrovioleacea*, fotokatalis, *congo red*.

Abstract

Silica nanoparticle was prepared from black bamboo (Gigantochloa atrovioleacea) leaf. The product was then impregnated to CuO photocatalyst (0,25% CuO_x@SiO₂) and studied on congo red degradation. SiO₂ was produced from the ash of black bamboo leaves through a calcination at 800°C for 6 hours. The result of 0,25% CuO_x@SiO₂ was then characterized by UV-Vis diffuse reflectance spectrum, and its adsorption activity was carried out in the dark condition, while the photocatalytic activity test to congo red degradation was performed under UV-Vis light. UV-Vis diffuse reflectance spectrum shows that the band gap energy of 0,25% CuO_x@SiO₂ is found to be 4,269 eV. The adsorption data indicated it follows the Freundlich adsorption isotherm with adsorption capacity value of 2011,7321/gram and kinetic reaction of the degradation is in the second-order with reaction rate of 0.010464 C² under UV light and 0.010481 C² under visible light.

Keywords: CuO_x@SiO₂, *Gigantochloa atrovioleacea*, photocatalyst, *congo red*

Pendahuluan

Industri tekstil memberikan efek pembuangan limbah ke badan air di lingkungan. Salah satu metode alternatif yang dapat dilakukan untuk mengurangi pencemaran lingkungan akibat limbah cair tekstil adalah metode fotodegradasi yang menggunakan semikonduktor fotokatalis dan sinar ultraviolet [1]. Tidak hanya memindahkan polutan dari satu tempat ke tempat lain, metode fotokatalitik mampu mengubah polutan menjadi senyawa yang lebih sederhana dan ramah lingkungan [2]. Penelitian yang telah dilakukan oleh Batista *et al.*, menunjukkan bahwa SiO₂ yang diemban CuO (komposit CuO-SiO₂) memiliki

pengaruh yang signifikan terhadap tingkat fotodegradasi zat warna *methylen blue* [3].

Hal ini ditunjukkan dengan turunnya konsentrasi zat warna *methylen blue* pada sampel. Tembaga oksida (CuO) merupakan semikonduktor tipe-*p* dengan E_g antara 1,2 – 1,9 eV. Sifat CuO yang tidak beracun dan ketersediaannya yang melimpah di alam membuat CuO menguntungkan dan menjanjikan sebagai fotokatalis [4]. Penelitian yang telah dilakukan oleh Dwivedi menunjukkan bahwa abu daun bambu mengandung berbagai jenis oksida yang bermanfaat, seperti SiO₂ (75,90%), Al₂O₃ (4,13%), Fe₂O₃ (1,22%), CaO (7,47%), MgO

(1,85%), K_2O (5,63%), Na_2O (0,21%), TiO_2 (0,20%), dan SO_3 (1,06%) [5].

Sebagai bahan pengemban, SiO_2 berfungsi mendistribusikan partikel CuO . SiO_2 merupakan senyawa yang stabil sebagai bahan pengemban, namun tidak dapat digunakan sebagai fotokatalis pada daerah sinar tampak. Pengemban tembaga oksida (CuO) bertujuan untuk memperkecil energi celah pita supaya SiO_2 dapat bekerja pada daerah sinar tampak. Tujuan penelitian ini adalah untuk mempelajari aktivitas fotokatalitik tembaga oksida teremban pada silika terhadap degradasi *congo red* dengan sinar Ultraviolet dan sinar tampak (sinar *Uv-Visible*).

Metode Penelitian

Penelitian ini dibagi menjadi tiga bagian, yaitu preparasi silika dari daun bambu wulung, preparasi senyawa 0,25% $CuO_x@SiO_2$, dan uji aktivitas fotokatalitik senyawa 0,25% $CuO_x@SiO_2$ terhadap degradasi larutan pewarna *congo red* pada sinar UV dan sinar tampak. Preparasi silika dari daun bambu wulung dilakukan dengan metode kalsinasi. Langkah perlakuan meliputi pembuatan arang daun bambu wulung, lalu dikalsinasi pada suhu $800^\circ C$ selama 6 jam, kemudian dicuci dengan HCl 0,1 N. Serbuk silika yang diperoleh digunakan sebagai bahan pengemban tembaga oksida (CuO).

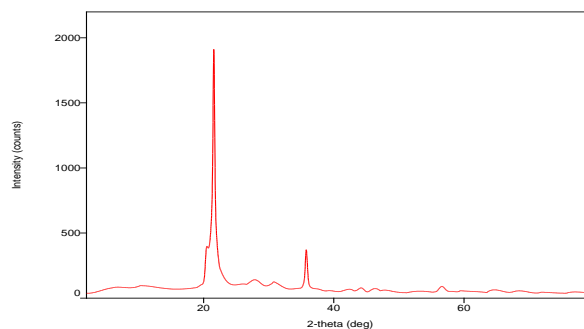
Preparasi senyawa 0,25% $CuO_x@SiO_2$ (0,25% tembaga dalam silika) dilakukan dengan reaksi antara 1,9848-gram silika dengan 0,0152 gram $(CuNO_3)_2 \cdot 3H_2O$ dalam akuades hingga volume 25 mL lalu diaduk dengan *magnetic stirrer* selama 2 jam. Campuran yang terbentuk didiamkan dalam alkohol 96% selama 10 menit lalu disaring dan dibilas beberapa kali dengan *methanol*. Residu yang diperoleh selanjutnya didiamkan pada suhu kamar selama kurang lebih 30 menit. Residu yang sudah kering kemudian dipanaskan dengan *oven* pada suhu $250^\circ C$ selama 1 jam untuk menghilangkan air yang masih tersisa, lalu dikalsinasi pada suhu $800^\circ C$ selama 4 jam.

Uji aktivitas fotokatalitik senyawa 0,25% $CuO_x@SiO_2$ terhadap degradasi *congo red* dengan sinar UV dan sinar Tampak. Sebanyak 10 mL larutan *congo red* konsentrasi 11,657 ppm ditambahkan ke dalam tabung uji bersisi 0,02-gram silika demineralisasi dan 0,25% $CuO_x@SiO_2$ kemudian diletakkan dalam tabung uji dan digoncang dengan *shaker* dibawah sinar UV dan sinar tampak dengan variasi waktu 0; 5; 10; 20; 40; 80; dan 120 menit. Larutan hasil reaksi diukur absorbansinya dengan *spectronic 20* pada panjang gelombang 498 nm.

Hasil dan Pembahasan

Material hasil penelitian dikarakterisasi dalam beberapa parameter, antara lain struktur dan ukuran partikel, spectra reflektansi pada spektrofotometer *Uv-Vis*, Energi celah pita (E_g) dan kinerja fotodegradasi larutan pewarna *congo red*.

Analisis struktur dan ukuran partikel dengan difraktometer sinar X



Gambar 1. Difraktogram silika daun bambu wulung (*Gigantochloa atroviolacea*)

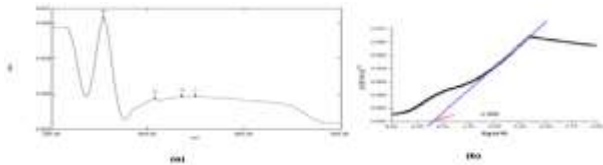
Gambar 1 menunjukkan difraktogram SiO_2 (kristobalit) yang berupa material kristalin, ditunjukkan dengan puncak tajam SiO_2 pada $2\theta = 20.87^\circ$ dan 35.75° . Data ini sesuai dengan JCPDS PDF No. 39-1425 untuk material silika. Ukuran partikel silika daun bambu wulung ditentukan dengan persamaan Debye-Scherrer. Ukuran partikel rata-rata hasil perhitungan adalah 78.97nm. Nilai ini termasuk dalam kategori nanopartikel, yaitu partikel dengan rentang ukuran 5 s.d 100 nm [6].

Karakteristik Material SiO_2 dan Komposit SiO_2-CuO dengan Spektrofotometri UV Vis

Karakteristik material SiO_2 dan komposit SiO_2-CuO ditentukan untuk diterapkan dalam fotodegradasi larutan zat pewarna *congo red*. Analisis *UV-Vis diffuse reflectance spectra* bertujuan untuk mengetahui besarnya energi celah pita atau Energi gap (E_g) sampel SiO_2 dan komposit SiO_2-CuO . Besarnya energi gap berkaitan dengan kemampuan fotokatalitik material semikonduktor. Pada semikonduktor nilai energi gap tidak terlalu besar, yaitu 0,5 -3,0 eV, yang lebih kecil bila dibandingkan pada isolator 6,0 eV. Energi gap yang kecil memungkinkan terjadinya lompatan elektron dari pita valensi ke pita konduksi dengan adanya tambahan energi seperti panas.

Penghitungan energi celah pita (E_g) dilakukan dengan persamaan Kubelka-Munk, yang diperoleh dari grafik hubungan antara $(K. hv)^2$ terhadap

energi ($h\nu$). E_g ditentukan secara *direct* dari perpotongan garis lurus yang ditarik memotong sumbu x pada kurva yaitu saat $(K \cdot h\nu)^2$ sama dengan nol (0) [7]. Perhitungan E_g diturunkan dari data spektra Uv-Vis Reflectance. Gambar 2 dan 3 (a dan b) secara berturut-turut menunjukkan spektra UV-Vis dan E_g dari SiO_2 dan komposit 0,25%CuO@ SiO_2 . Besarnya energi celah pita senyawa SiO_2 (demineralisasi), dan komposit CuO- SiO_2 ditentukan secara *direct* dari grafik tersebut.



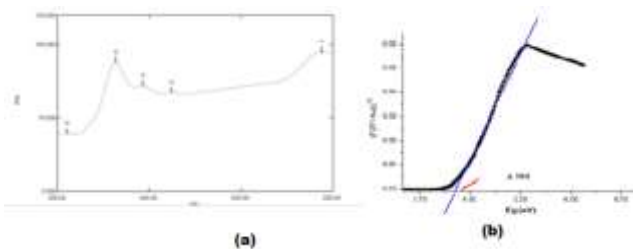
Gambar 2. Spektra Uv-Visible *diffuse reflectance* (a) dan Energi Celah Pita (E_g) (b) SiO_2 (demineralisasi)

Berdasarkan Gambar 2 dapat dilihat energi celah pita (E_g) SiO_2 adalah 4,380 eV. Harga E_g ini lebih rendah dari harga E_g silika pada Tabel 1.

Tabel 1. Important properties of SiO_2

Density (thermal, dry/wet)	2.27/2.18 g/cm ⁻³
Thermal expansion coefficient	5.6 · 10 ⁻⁷ 1/K
Young's modulus	6.6 · 10 ¹⁰ N/m ²
Poisson's ratio	0.17
Thermal conductivity	3.2 · 10 ⁻³ W/(cm · K)
Relative dielectric constant	3.7 - 3.9
Dielectric strength	10 ⁷ V/cm
Energy band gap	8.9 eV
DC resistivity	≈ 10 ¹⁷ Ω · cm

Energi gap yang lebih rendah memberikan potensi yang lebih baik untuk terjadinya transisi elektron dari pita valensi ke pita konduksi dan mendukung karakter sebagai fotokatalis. Nilai energi celah pita untuk material komposit 0,25% CuOx@ SiO_2 juga ditentukan secara *direct* dari hasil pengukuran spektrofotometri Uv Vis reflectance dan dihitung dengan persamaan Kubelka-Munk. Hasilnya tersaji pada gambar 3.



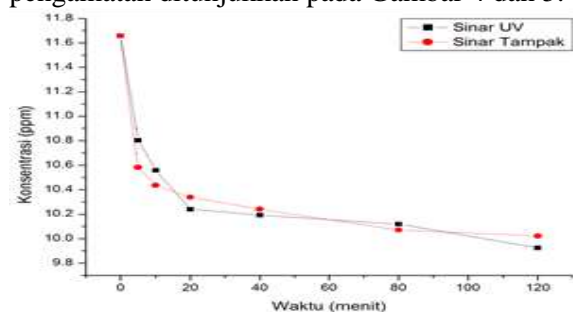
Gambar 3. Spektra (a) dan Energi Celah Pita (b) 0,25% CuOx@ SiO_2

Berdasarkan Gambar 3 dapat diketahui bahwa energi celah pita silika mengalami penurunan menjadi 4,269 eV setelah dilakukan impregnasi senyawa CuO menjadi komposit 0,25% CuOx@ SiO_2 . Adanya komposit 0,25%CuO@ SiO_2 mengubah energi celah pita (E_g) material SiO_2 menjadi lebih rendah. Keadaan ini memudahkan terjadinya lompatan elektron dari pita valensi ke pita konduksi dan selanjutnya menguatkan kemampuan sebagai fotokatalis. Hal ini juga menyebabkan senyawa SiO_2 yang semula lebih efektif bekerja pada daerah sinar UV menjadi efektif pula bekerja pada daerah sinar tampak, seperti yang telah dilaporkan pada penelitian terdahulu.

Aktivitas Fotokatalis SiO_2 dan komposit 0,25% CuOx@ SiO_2

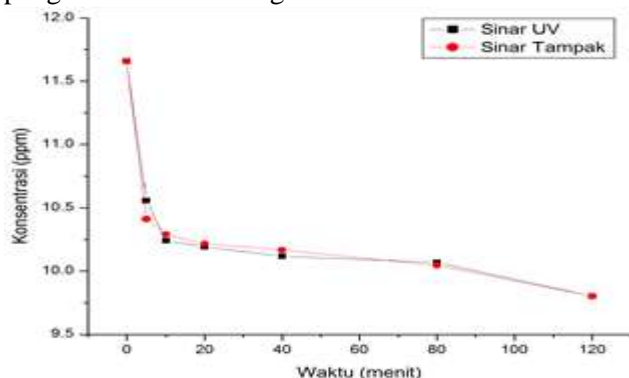
Fotokatalis CuO dalam penelitian ini diimbangkan pada material silika daun bambu wulung *Gigantochloa atroviolacea*. Reaksi yang diterapkan adalah degradasi berbantuan cahaya atau fotodegradasi terhadap larutan zat warna tekstil congo red. Fotodegradasi adalah suatu proses peruraian suatu senyawa (biasanya senyawa organik) dengan bantuan energi foton. Proses fotodegradasi memerlukan suatu fotokatalis yang umumnya merupakan bahan semikonduktor. Prinsipnya adalah loncatan elektron dari pita valensi ke pita konduksi pada logam semikonduktor jika dikenai suatu energi foton. Loncatan elektron ini menyebabkan timbulnya hole (lubang elektron) yang dapat berinteraksi dengan pelarut air membentuk radikal [8].

Aktivitas fotokatalitik senyawa SiO_2 dan 0,25% CuOx@ SiO_2 terhadap degradasi *congo red* pada daerah sinar UV dan sinar tampak diuji dengan langkah pengamatan absorpsi pada keadaan gelap dan fotokatalisis pada sinar Ultraviolet dan sinar tampak. Data pengamatan dianalisis dengan grafik penurunan konsentrasi larutan *congo red* pada setiap perlakuan sebagai fungsi waktu. Hasil pengamatan ditunjukkan pada Gambar 4 dan 5.



Gambar 4. Grafik Fotodegradasi *Congo Red* dengan fotokatalis SiO_2 pada sinar UV dan sinar Tampak

Berdasarkan Gambar 4 dapat dijelaskan degradasi yang dilakukan dengan SiO₂ secara terpisah, degradasi terjadi baik pada saat penyinaran dengan sinar Ultra violet maupun dengan sinar tampak. Degradasi pada perlakuan sinar tampak berlangsung lebih cepat pada awal perlakuan, ditandai dengan penurunan konsentrasi yang lebih besar pada waktu yang sama. Degradasi dengan sinar UV terjadi lebih kuat dengan penurunan konsentrasi yang lebih besar. Untuk waktu selanjutnya kemampuan antara kedua pengaruh sinar bersaing satu sama lain.



Gambar 5. Grafik Hubungan antara Konsentrasi dan Waktu Penyinaran terhadap Degradasi Congo Red dengan Sinar UV dan Visibel dengan fotokatalis komposit 0,25% CuO_x@SiO₂

Pengamatan reaksi degradasi larutan congo red dengan fotokatalis komposit 0,25% CuO_x@SiO₂ ditunjukkan pada gambar 5. Gambar 5 menunjukkan gejala degradasi yang sama, yakni penurunan yang lebih cepat pada perlakuan olah sinar tampak. Pada rentang waktu berikutnya, pengaruh sinar UV lebih kuat, meskipun hasilnya tidak jauh berbeda. Perbandingan kinerja degradasi antara material SiO₂ dan komposit 0,25% CuO_x@SiO₂ dapat dijelaskan dengan membandingkan antara Gambar 4 dan 5.

Hal ini bersesuaian dengan laporan Nadjia et al., yang menyatakan bahwa fotodegradasi dipengaruhi secara kuat oleh proses foto katalisis oleh sinar UV [9]. Katalis logam oksida seperti ZnO memiliki kapasitas kuat di daerah ini. Komposit logam oksida seperti ZnO yang diperkuat dengan partikel pendukung seperti TiO₂ membuat proses degradasi juga kuat terjadi di daerah sinar tampak [10]. Fotodegradasi juga sangat dipengaruhi oleh pH sistem [11]. Pada penelitian ini, faktor pH belum dilibatkan sehingga belum dapat memberikan hasil degradasi yang terbaik.

Reaksi fotokatalis berlangsung dalam sistem heterogen dan laju reaksinya dipengaruhi oleh adsorbansi reaktan pada permukaan katalis. Laju reaksinya dapat dirumuskan sebagai berikut :

$$\frac{1}{C} = K_{obs} \cdot t + \frac{1}{C_0}$$

dengan K_{obs} adalah konstanta laju reaksi total (min^{-1}), K adalah tetapan adsorpsi reaktan, dan C adalah konsentrasi reaktan. Karena reaksi fotodegradasi congo red mengikuti reaksi orde kedua, maka parameter K_{obs} ditentukan dengan melakukan fitting kurva $1/C$ vs t . Kemudian konstanta laju reaksi (k) ditentukan berdasarkan K_{obs} ($K_{obs} = k \cdot KL$) yang hasilnya disajikan pada Tabel 1.

Persamaan yang digunakan untuk menentukan laju reaksi adalah sebagai berikut:

$$r = k \cdot C^n$$

dengan r adalah laju reaksi fotodegradasi, k adalah konstanta laju fotodegradasi, C adalah konsentrasi congo red, dan n adalah orde reaksi fotodegradasi. Besarnya laju reaksi fotodegradasi congo red ditunjukkan pada Tabel 2.

Data pada Tabel 2 menunjukkan bahwa SiO₂ yang diimbangkan pada CuO meningkatkan laju reaksi dari 0,009032.C² ke 0,010481.C² meskipun tidak terlalu signifikan. Meskipun secara teori senyawa SiO₂ hanya efektif bekerja pada sinar UV, namun data tersebut mengindikasikan bahwa senyawa SiO₂ dan 0,25% CuO_x@SiO₂ dapat bekerja secara efektif baik pada sinar UV maupun sinar tampak.

Simpulan

Nanopartikel silika dari daun bamboo telah dapat disintesis dan dipaliskasikan pada fotokatalis CuO pada degradasi pewarna congo red,. Energi celah pita SiO₂ mengalami penurunan dari 4,380 eV menjadi 4,269 eV setelah diimbangkan pada CuO, sehingga efektivitas senyawa ini meluas dari daerah sinar Ultra violet ke daerah sinar tampak. Aktivitas fotokatalitik senyawa 0,25% CuO_x@SiO₂ terhadap degradasi congo red pada sinar UV dan sinar tampak mengikuti laju reaksi orde kedua dengan nilai laju reaksi 0,010464.C² pada sinar UV dan 0,010481.C² pada sinar tampak.

Tabel 2. Kinetika (k dan r) Fotodegradasi Congo Red pada sinar UV dan sinar tampak

Sampel (katalis)	Sinar Ultra Violet		Sinar Visible		Laju r (ppm/menit)	
	k_{obs} (menit ⁻¹)	k (menit ⁻¹)	k_{obs} (menit ⁻¹)	k (menit ⁻¹)	Sinar UltraViolet	Sinar Visible
SiO ₂ 0,25%	0,09452	0,008952	0,09537	0,009032	0,008952.C ²	0,009032.C ²
CuO _x @SiO ₂	0,09629	0,010464	0,09645	0,010481	0,010464.C ²	0,010481.C ²

References

- [1] Widihati, I. A. G., Diantariani, N. P., & Nikmah, Y. F. (2011). Fotodegradasi metilen biru dengan sinar uv dan katalis Al₂O₃. *Jurnal Kimia*, 5(1), 31-42.
- [2] Kabra, K., Chaudhary, R., & Sawhney, R. L. (2004). Treatment of hazardous organic and inorganic compounds through aqueous-phase photocatalysis: A review. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 43(24), 7683-7696.
- [3] Batista, A. P. L., Carvalho, H. W. P., Luz, G. H. P., & Martins, P. F. Q. (2010). M. Gon? alves and LCA Oliveira, "Preparation of CuO/SiO₂ and photocatalytic activity by degradation of methylene blue,". *Environmental Chemistry Letters*, 8(1), 63-67.
- [4] Kumar, S. K., Murugesan, S., Suresh, S., & Raj, S. P. (2013). Nanostructured CuO thin films prepared through sputtering for solar selective absorbers. *Journal of Solar Energy*, 1(6), 147270.
- [5] Dwivedia, V. N., Singhb, N. P., Dasa, S. S., & Singha, N. B. (2006). A new pozzolanic material for cement industry: Bamboo leaf ash. *International Journal of Physical Sciences*, 1(3), 106-111.
- [6] Strambeanu, N., Demetrovici, L., Dragos, D., & Lungu, M. (2015). Nanoparticles: Definition, classification and general physical properties. In *Nanoparticles' Promises and Risks* (pp. 3-8). Springer, Cham.
- [7] Mahatmanti, F. W., Nuryono, N., & Narsito, N. (2016). Adsorption of Ca (II), Mg (II), Zn (II), and Cd (II) on chitosan membrane blended with rice hull ash silica and polyethylene glycol. *Indonesian Journal of Chemistry*, 16(1), 45-52.
- [8] Fatimah, I., & Wijaya, K. (2005). Sintesis TiO₂/zeolit sebagai fotokatalis pada pengolahan limbah cair industri tapioka secara adsorpsi-fotodegradasi. *Teknoin*, 10(4), 34-45.
- [9] Nadjia, L., Abdelkader, E., & Ahmed, B. (2011). Photodegradation study of Congo Red in aqueous solution using ZnO/UV-A: Effect of pH and band gap of other semiconductor groups. *Journal of Chemical Engineering Process. Technol*, 2(2), 1-9.
- [10] Huerta-Aguilar, C. A., Palos-Barba, V., Thangarasu, P., & Koodali, R. T. (2018). Visible light driven photo-degradation of Congo red by TiO₂ZnO/Ag: DFT approach on synergetic effect on band gap energy. *Chemosphere*, 213(1), 481-497.
- [11] Mohammadi, S. Z., Safari, Z., & Madady, N. (2020). Synthesis of Co₃O₄@SiO₂ Core/Shell-Nylon 6 magnetic nanocomposite as an adsorbent for removal of congo red from wastewater. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, 30(8), 3199-321.