

Sintesis Komposit ZnO/Ca₃(PO₄)₂ menggunakan metode Sol-gel sebagai Material Fotokatalis Limbah Cair Industri (Metilen Biru)

Nurul Fajri R Tang, Dahlang Tahir, Heryanto Heryanto*

*) Program Studi Fisika, Jurusan Fisika, FMIPA, Universitas Hasanuddin

Email korespondensi : heryanto@science.unhas.ac.id

DOI: <https://doi.org/10.20527/flux.v19i1.11824>

Submitted: 18 Oktober 2021; Accepted: 27 Januari 2022

ABSTRAK- Penelitian ini menggunakan material komposit ZnO/Ca₃(PO₄)₂ yang disintesis menggunakan metode Sol-Gel. Material Ca₃(PO₄)₂ berbahan dasar tulang ekor (coccyx) dari sapi yang dipanaskan pada suhu 300°C dengan waktu yang bervariasi: 10 menit, 90 menit, 120 menit dan 240 menit. Sampel dikarakterisasi menggunakan X-ray diffraction (XRD), Fourier transform infrared (FTIR) dan UV-Visible (UV-Vis). Analisis kuantitatif spektrum XRD menunjukkan ukuran kristal terendah dengan diameter 21,71nm pada pemanasan selama 90 menit. Hasil spektrum FTIR menunjukkan vibrasi dari ikatan PO₄ dan Zn-O pada bilangan gelombang 1.039 cm⁻¹ dan 400-500 cm⁻¹. Presentase degradasi terbaik ditunjukkan oleh ukuran kristal yang kecil dan serapan infra-red yang tinggi oleh ikatan O-H. Hasil degradasi mencapai 93,98% hanya dalam waktu 5 menit dengan energi gap sebesar 3,84 eV. Berdasarkan hasil ini, komposit ZnO/Ca₃(PO₄)₂ merupakan salah satu material katalis yang menjanjikan dan potensial untuk menyelesaikan permasalahan pencemaran limbah industri khususnya metilen biru.

KATA KUNCI: Fotokatalis; Komposit ZnO/Ca₃(PO₄)₂; Metilen biru; Sol-gel.

ABSTRACT- This study use composite ZnO/Ca₃(PO₄)₂ material that synthesized by using sol-gel method. Composite material ZnO/Ca₃(PO₄)₂ made from beef tailbone which is heated at a temperature of 300°C for 10, 90, 120, and 240 minutes. Samples were characterized using X-ray diffraction (XRD), Fourier transform infrared (FTIR) dan UV - Visible (UV-Vis). Quantitative analysis of XRD spectra showed the lowest crystal size with a diameter of 21.71 nm on heating for 90 m. The results of the FTIR spectrum show the vibration of the PO₄ and ZnO bond at wavenumber 1,039 cm⁻¹ and 400-500 cm⁻¹. The best percentage of degradation is indicated by small crystal size and high infrared absorption by O-H bonds. The degradation results reached 93.98% in just 5 minutes with an energy gap of 3.84 eV. Based on these results, the ZnO/Ca₃(PO₄)₂ composite is one of the promising and potential catalyst materials to solve the problem of industrial waste pollution, especially methylene blue.

KEYWORDS : Methylene Blue, Photocatalyst, Sol-gel, ZnO/Ca₃(PO₄)₂ Composite.

PENDAHULUAN

Seiring dengan penambahan penduduk maka jumlah permintaan akan pakaian juga meningkat yang berdampak pada penggunaan pewarna yang semakin tinggi. Kemajuan industri tekstil memudahkan berkembangnya *industry mode* yang memberikan variasi *life style*, namun karena tidak adanya pengawasan ketat, secara bersamaan juga menciptakan pencemaran lingkungan, khususnya pencemaran pada air (Dragana, *et. al.*, 2018 dan Jiaojiao, *et. al.*, 2018). Selain logam berat, obat-

obatan, dan pestisida, terdapat limbah pewarna yang sulit terurai. Beberapa industri lainnya yang menggunakan pewarna adalah: percetakan, farmasi, dan kosmetik membutuhkan senyawa organik sintesis dalam bentuk pewarna untuk menghasilkan produknya. Pewarna pada air limbah dapat menghambat aktivitas biologis tanaman air dan hewan yang ada pada air, beberapa juga memiliki sifat karsinogenik dan toksik (Kalpesh & Vinod, 2019) sehingga dapat meningkatkan kemunculan penyakit dan

jumlah kematian pada manusia. Beberapa penelitian telah banyak dilakukan untuk mengurangi pencemaran lingkungan, salah satunya fotokatalis.

Fotokatalis adalah salah satu metoda yang relatif murah dan mudah diterapkan untuk mengatasi pencemaran lingkungan dengan cara mengoksidasi limbah cair. Semikonduktor seperti TiO_2 , ZnO , Fe_2O_3 , CdS , GaP dan ZnS merupakan material yang sangat baik dalam melakukan degradasi (Dragana, *et. al*, 2018). Diantara bahan semikonduktor ZnO memiliki harga yang murah, kemampuan oksidasi yang kuat, karakteristik dan sifat biokompatibilitas yang unik, ramah lingkungan serta celah pita lebar ($\sim 3,37$ eV) (Daria, *et al*, 2019 dan Nandin & santanu, 2020) sehingga dapat digunakan sebagai bahan katalis. Namun kekurangan dari bahan tersebut adalah aktivitas fotokataliknya rendah karena rekombinasi yang tinggi dari pasangan electron-hole sehingga perlu dilakukan peningkatan aktivitas fotokatalitik dengan mengintegrasikan ZnO dan bahan yang memiliki energi celah pita berbeda untuk memisahkan pasangan electron-hole yang terfotogenerasi (Jiaojiao, *et.al*, 2018), contohnya dengan penambahan TiO_2 , Ni , Sr dan $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$.

Berdasarkan beberapa referensi $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ banyak diaplikasikan pada bidang biokeramik, pasta gigi, dan biosemen. Namun, pengaplikasian $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ masih jarang ditemukan dalam bidang fotokatalis, pada penelitian yang dilakukan oleh Y. Naciri, *et. al* (2020) $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ sangat efisien sebagai material katalis untuk fotodegradasi polutan organik. Selain itu, $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ banyak menarik perhatian karena beberapa sifat uniknya seperti karakteristik strukturalnya, sifat pertukaran ionnya, afinitas adsorpsi, mudah disintesis, memiliki harga yang murah, stabilitas kimia/termal pada rentang suhu yang luas, stabilitas yang baik dan ketersediaan yang melimpah (Naciri, *et. al*, 2020) dalam beberapa penelitian $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ paling banyak ditemukan pada tulang sapi yaitu sekitar 58,30%.

Produk utama yang dihasilkan pada pemotongan sapi adalah daging dan tulang, namun saat ini pemanfaatan dari tulang

kurang dioptimalkan dan menjadi salah satu jenis limbah padat (Pujiastuti, *et. al*, 2020). Secara kimia tulang sapi banyak mengandung unsur lain selain $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ seperti kalsium dan fosfor, beberapa kalsium yang terkandung didalam adalah 7,07% dalam bentuk senyawa CaCO_3 , 1,96% dalam bentuk senyawa CaF_2 . Berdasarkan permasalahan tersebut, maka penelitian ini memanfaatkan limbah padat alami untuk dijadikan sebagai bahan utama sintesis $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ dari tulang ekor (coccyx) dari sapi.

Sintesis material komposit memiliki banyak cara contohnya Sol-gel, sintesis hidrotermal, SILAR, dan CVD (Kalpesh & Vinod, 2019). Sintesis hidrotermal memiliki banyak kekurangan yaitu memiliki peralatan yang mahal, investasi yang besar, ukuran partikel yang besar juga disperse yang buruk. Namun selain sederhana, memiliki biaya rendah, distribusi ukuran yang kecil, dan struktur kristal yang baik metode sol-gel sering digunakan karena hasil dari aktivitas fotokatalik dapat lebih tinggi contohnya sintesis Fe/ZnO pada penelitian yang dilakukan oleh Kalpesh A, *et.al* (2019) (Kalpesh & Vinod, 2019 dan Xiaoqing, *et. al*, 2017)]. Sehingga pada penelitian ini untuk sintesis komposit $\text{ZnO/Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ dilakukan dengan menggunakan metode sol-gel dengan penambahan $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ sebanyak 3%.

Uji fotokatalis pada penelitian ini menggunakan polutan metilen biru (MB), karena termasuk salah satu molekul yang sering terdapat pada limbah industri tekstil serta memiliki adsorpsi yang kuat pada permukaan oksida logam, ketahanan terhadap degradasi cahaya dan penyerapan optik yang baik (Dragana, *et. al*, 2018).

METODE PENELITIAN

Material

ZnO (Merck, 99%), tulang sulbi (coccyx) dari sapi (sebagai bahan sintesis $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, Metilen biru (MB) dengan konsentrasi 50ml/1000ml aquades (Sonal, Saurabh & Shukla, 2018), dan Aquades (merck) yang digunakan untuk persiapan larutan.

Prekursor

Tahapan pertama dalam preparasi sampel adalah sintesis senyawa Ca₃(PO₄)₂ dari bahan alami yaitu tulang ekor (coccyx) dari sapi. Setelah tulang dibersihkan, kadar air pada tulang dihilangkan dengan cara dipanaskan pada suhu 100°C selama satu jam, kemudian tulang dihaluskan menggunakan blender dan mortar, dan terakhir dipanaskan pada suhu 300°C dengan variasi durasi pemanasan yaitu (0, 10, 90, 120 dan 240)menit.

Sintesis ZnO/ Ca₃(PO₄)₂

Dalam pembentukan komposit ZnO/ Ca₃(PO₄)₂ digunakan metode Sol-gel dengan berat total 5 gram dan komposisi ZnO-Ca₃(PO₄)₂ 3% (Elhalil, et. al, 2018) yang dicampurkan dalam 50 mL aquades kemudian distirrer pada suhu 60° dengan kecepatan 400rpm hingga larutan berbentuk menjadi gel. Setelah itu, dipanaskan secara bertahap pada suhu 80°C selama 3 jam hal ini dilakukan untuk menghilangkan kadar air pada sampel (Azhar & Yan, 2021).

Uji fotokatalis

Uji fotokatalis dilakukan dengan menambahkan 0.4 gram katalis padat ZnO/Ca₃(PO₄)₂ pada limbah tekstil Metilen biru (MB) dengan campuran larutan yaitu 5 ml MB yang dilarutkan dalam 100ml aquades. Kemudian disinari dengan lampu Halogen 300 W Osram Tungsten dan diaduk menggunakan magnetic stirrer pada kecepatan 200 rpm. Untuk pengujian %degradasi, dilakukan pengambilan 5 larutan setiap menit secara berturut-turut yang kemudian disaring dengan kertas whatman no.42 dan terakhir analisis sampel dilakukan menggunakan UV-Vis.

Karakterisasi

XRD dapat digunakan untuk mendapatkan fase kristal yang terbentuk, struktur, dan ukuran kristal dari sampel yang telah dicampurkan dengan menggunakan metode sol-gel. Untuk mencari ukuran rata-rata dari bahan yang dapat diperkirakan dengan menggunakan Rumus Scherrer (Nguyen, et. al. 2019).

$$D = \frac{K \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta} \quad (1)$$

Dimana D adalah ukuran kristal, k adalah konstanta Scherrer (0,9), λ merupakan panjang gelombang dari radisasi sinar X (untuk Cu = 0.154nm), θ merupakan sudut difraksi, dan β merupakan nilai FWHM (Full Width Half Maximum) (Bahrul, et. al, 2020). Penggunaan instrument FTIR untuk menganalisis jenis ikatan kimia atau gugus fungsi yang terbentuk pada sampel. Dan uji fotokatalis serta %degradasi dianalisis menggunakan UV-Vis yang dihitung dengan menggunakan Persamaan 2 (Bahrul, et. al, 2020).

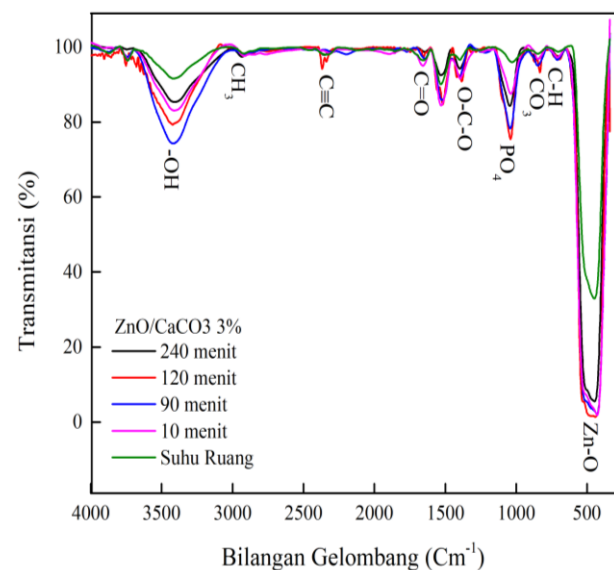
$$\%D = \left(\frac{C_0 - C_t}{C_0} \right) \times 100\% \quad (2)$$

Dimana %D adalah persentasi degradasi, C₀ adalah absorbansi awal sebelum disinari, dan C_t adalah absorbansi setelah proses fotokatalis (t≠0).

HASIL DAN PEMBAHASAN

Analisis FTIR

Karakterisasi FTIR digunakan untuk mengidentifikasi gugus fungsi dari komposit ZnO/ Ca₃(PO₄)₂. Hasil analisis gugus fungsi dari spektrum FTIR terekam dalam rentang bilangan gelombang 3500cm⁻¹ sampai 4.000cm⁻¹ seperti yang diperlihatkan pada Gambar 1.



Gambar 1 Spektrum FTIR dari sintesis komposit ZnO/Ca₃(PO₄)₂ 3% dengan variasi durasi pemanasan.

Berdasarkan spektrum FTIR diperoleh pada bilangan gelombang 470 cm^{-1} terjadi vibrasi dari logam-oksigen (M-O) (Noah, Semary, Youssef, & El-Safty, 2017), dampak dari vibrasi yang dihasilkan logam-oksigen maka terbentuk ikatan dari ZnO. Pada bilangan gelombang 705 cm^{-1} terdapat ikatan C-H (Selvaraj, *et al.* 2020), secara berturut-turut pada bilangan gelombang 867 cm^{-1} , 1.039 cm^{-1} dan 1.419 cm^{-1} terdapat vibrasi dari gugus fungsi CO_3 , PO_4 , dan O-C-O (Selvaraj, *et al.* 2020 dan Anabel, Patricia, & Piedad, 2020), pada bilangan gelombang 1654 cm^{-1} dan 2368 cm^{-1} terdapat getaran peregangan dari ikatan C=O dan $\text{C}\equiv\text{C}$ (Maria *et al.* 2019), pada bilangan gelombang 2924 cm^{-1} adalah mode regangan asimetris dari CH_3 (Alessandra, *et al.* 2018), getaran peregangan dari -OH muncul pada Panjang gelombang 3423 cm^{-1} (Hend, & Ahmed 2020). Untuk lebih jelasnya dapat dilihat pada Tabel 1.

Tabel 1 Daerah serapan sintesis komposit ZnO/ $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$

No	Gugus Fungsi	Daerah Serapan (cm^{-1})		Nomor Referensi
		Perkiraan	Hasil FTIR	
1	ZnO	500-400	470	[11]
2	C-H	900-700	705	[12]
3	CO_3	867-866	867	[13]
4	PO_4	1.015	1.039	[13]
5	O-C-O	1.600-1.300	1.419	[12]
6	C=O	2.000-1.650	1.654	[14]
7	$\text{C}\equiv\text{C}$	2.400-2.000	2.368	[14]
8	CH_3	3.000-2.500	2.924	[15]
9	-OH	3.550-3.200	3.423	[16]

Analisis XRD

Struktur kristal pada komposit ZnO/ $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ disintesis dengan menggunakan metode *sol-gel* yang dianalisis menggunakan XRD diperlihatkan pada Gambar 2(a).

Spektrum XRD menunjukkan fase heksagonal dengan struktur wurtzite dari ZnO dan $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$. Kurva difraksi ZnO/ $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ dengan konsentrasi $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ sebesar 3% yang dipanaskan pada suhu 300°C selama 240 menit mengindikasikan adanya fase kristal ZnO pada $2\theta = 31,75^\circ$; $34,44^\circ$; $36,25^\circ$; $47,54^\circ$; $56,55^\circ$; $62,87^\circ$

yang sesuai dengan orientasi kristal (100), (002), (101), (102), (110), dan (103) (JCPDS : 36-1451) (Muhammad, Mukhlisur, Farhadb & Poddera 2019). Pada sudut $2\theta = 69,05^\circ$ terdapat fase kristal CaCO_3 dengan orientasi kristal (217) (JCPDS : 00-017-0763). Kisi kristal pada daerah sudut $2\theta = 36,23^\circ$ terjadi ekspansi yang menyebabkan terjadinya regangan dan menghasilkan pergeseran sudut refleksi (Choudhary, Shukla, Sharma, & Raina, 2020). Pada durasi pemanasan 120 menit, intensitas puncak yang terbentuk yaitu (100), (002), (102), (110) tidak terdapat fase ZnO tidak terlihat, namun terdapat fase dari $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ pada sudut $2\theta = 68,90^\circ$ (JCPDS: 00-029-0359). Fase $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ juga muncul pada kurva durasi pemanasan selama 90 menit dengan orientasi kristal (-405) dan (005) dengan sudut $2\theta = 32,09^\circ$ dan $36,55^\circ$ (JCPDS: 00-029-0359). Kurva XRD dengan durasi pemanasan selama 90 menit dan 0 menit terlihat bahwa fase kristal ZnO semakin berkurang, dan terbentuk fase kristal Posfor (P) pada durasi pemanasan 0 menit dengan sudut $2\theta = 56,89^\circ$ dengan orientasi kristal (132) (JCPDS: 01-076-1957).

Gambar 2(b) memperlihatkan perbesaran puncak pada rentang sudut $2\theta = 34^\circ - 37^\circ$ bahwa adanya perubahan yang terjadi pada puncak. Terjadinya pergeseran sudut pada setiap variasi lama pemanasan yang dilakukan, dan mempengaruhi ukuran serta struktur kristal komposit. Menurut hukum hamburan Bragg, sudut hamburan berbanding terbalik dengan jarak antarplanar. Oleh karena itu, pergeseran posisi puncak ke arah sudut lebih besar (ke kanan) menunjukkan bahwa jarak interplanar (*d-spacing*) menjadi mengecil ketika terjadi penggabungan ion karena adanya sisipan dari ion lain yaitu $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, kompresi jarak interplanar ini menciptakan tegangan di dalam kisi ZnO. Secara umum, diketahui bahwa pergeseran puncak dan pelebaran garis mungkin disebabkan oleh ukuran atau regangan mikro atau keduanya (Kalpesh & Vinod, 2019 dan Pujiastuti., Ngatilah., Septianto., & Tantyono, 2020). Penggabungan ion dapat menurunkan kristalinitas sampel karena adanya perbedaan jari-jari ionic antara material ZnO dan $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ menyebabkan

terjadinya penurunan intensitas juga perluasan lebar puncak difraksi (FWHM), yang membuat ukuran diameter kristalit lebih kecil karena adanya peningkatan gangguan kisi (Naik, et. al, 2021 dan Vijayaprasath, et. al, 2016). Dimana ukuran kristal rata-rata komposit ZnO/Ca₃(PO₄)₂ 3% dihitung menggunakan rumus *Debye-Scherrer* pada Persamaan (1) dan dapat terlihat pada Tabel 2. hubungan dari lebar puncak (FWHM) berbanding terbalik dengan ukuran kristal, yaitu semakin besar nilai FWHM-nya maka semakin kecil rata-rata ukuran kristalnya, dan begitu pula sebaliknya (Naik, et. al, 2021).

Perubahan pada tinggi intensitas puncak kurva XRD juga mempengaruhi sifat kristalinitas komposit, yang mana semakin tajam dan sempit intensitas puncak tersebut

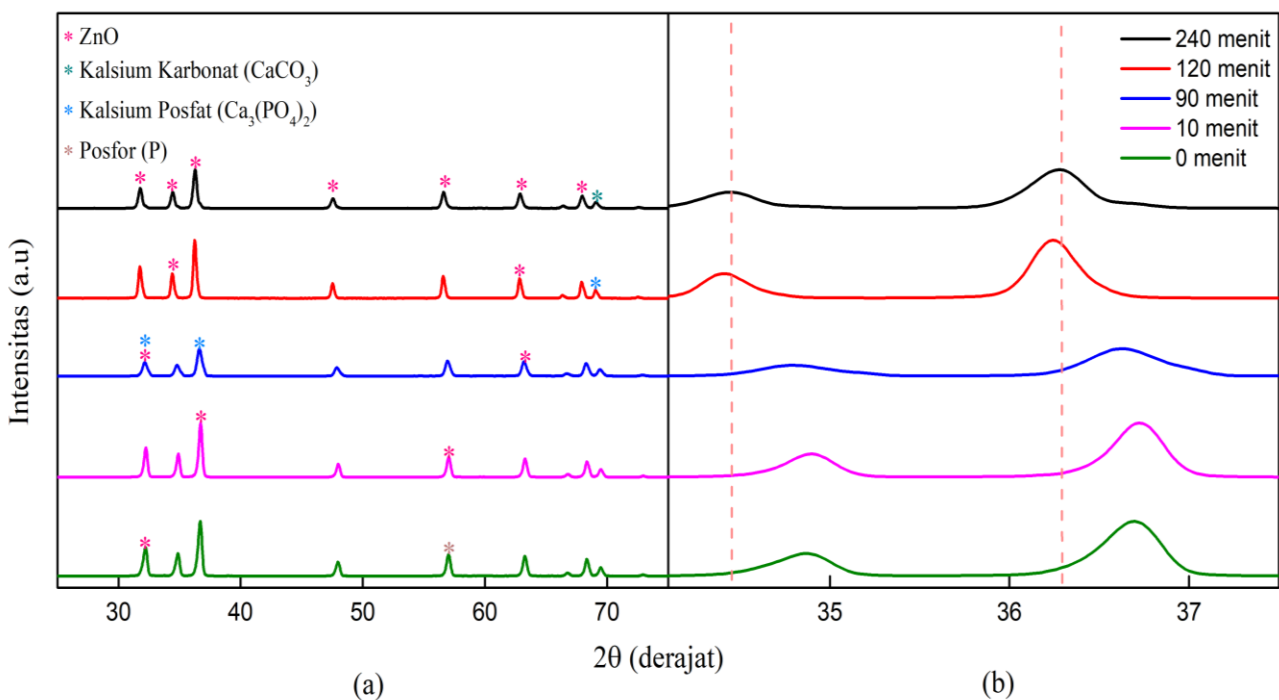
maka semakin baik kristalinitas yang dimiliki material tersebut (Nandini & Santanu, 2020).

Band gap

Band gap adalah selisih tingkat energi antara celah pita konduksi dan pita valensi, yang didapat diukur menggunakan absorbansi spektrum UVVis yang diplot dengan metode *Tauc's Plot* menggunakan Persamaan 3 (Nandini & Santanu, 2020):

$$(\alpha h\nu)^2 = A(h\nu - E_g) \quad (3)$$

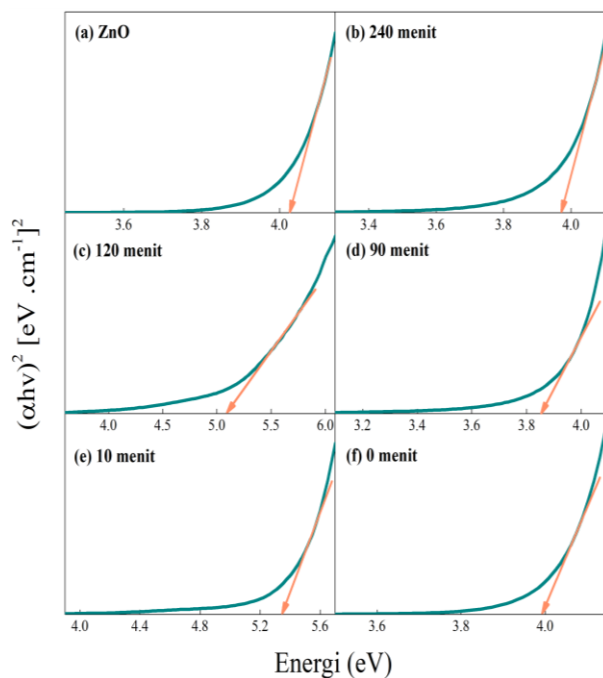
Dimana α adalah koefisien absorbansi, E_g adalah energi gap, A adalah konstanta proporsionalitas, h merupakan konstanta plank ($6,626 \times 10^{-34}$ J.s), ν merupakan frekuensi cahaya (Nandini & Santanu, 2020 dan Bahrul, et. al, 2020)



Gambar 2 kurva XRD sintesis komposit (a) ZnO/Ca₃(PO₄)₂ 3% (b) perbesaran pergeseran kurva untuk komposit ZnO/Ca₃(PO₄)₂ 3% dengan variasi durasi pemanasan

Tabel 2 Rata-rata ukuran kristal dari sintesis komposit ZnO/Ca₃(PO₄)₂

Sampel	Lama pemanasan (menit)	2θ	FWHM (deg)	<i>d-spacing</i> (Å)	Rata-rata ukuran kristal (nm)
ZnO/Ca ₃ (PO ₄) ₂ 3%	240	36,23	0,333	2,477	30,02
	120	36,21	0,271	2,478	36,26
	90	36,60	0,447	2,452	21,71
	10	36,68	0,301	2,447	29,89
	0	36,64	0,356	2,450	27,39



Gambar 3 Band gap dari sintesis komposit ZnO/Ca₃(PO₄)₂ dengan variasi durasi pemanasan

Gambar 3 menunjukkan hasil *band gap* dari komposit ZnO/Ca₃(PO₄)₂ dengan variasi durasi pemanasan selama 240 menit, 120 menit, 90 menit, 10 menit, 0 menit dan *pure* ZnO dengan hasilnya secara berturut-turut yaitu 3,97 eV, 5,0 eV, 3,84 eV, 5,3 eV, 3,99 eV dan 4,0 eV. Terlihat bahwa penambahan sampel dengan durasi pemanasan 90 menit adalah komposit paling baik untuk menurunkan celah pita dari ZnO. Ukuran celah pita (Eg) yang tidak terlalu dekat dapat mencegah rekombinasi pasangan elektron-lubang (e⁻/h⁺) dan meningkatkan aktivitas fotokatalitik serta dapat mengatasi laju rekombinasi yang cepat dari pasangan lubang elektron dan aktivasi cahaya di bawah cahaya tampak (Adeleke, 2018). menurut jurnal Sonal, dkk (2018) material yang memiliki nilai energi celah pita <4 eV dapat digunakan sebagai bahan fotoaktif dengan adanya sinar UV

Tabel 3. Rata-rata degradasi dan Konstanta laju kinetik (kr) dan nilai koefisien korelasi (R²) dari sintesis komposit ZnO/Ca₃(PO₄)₂

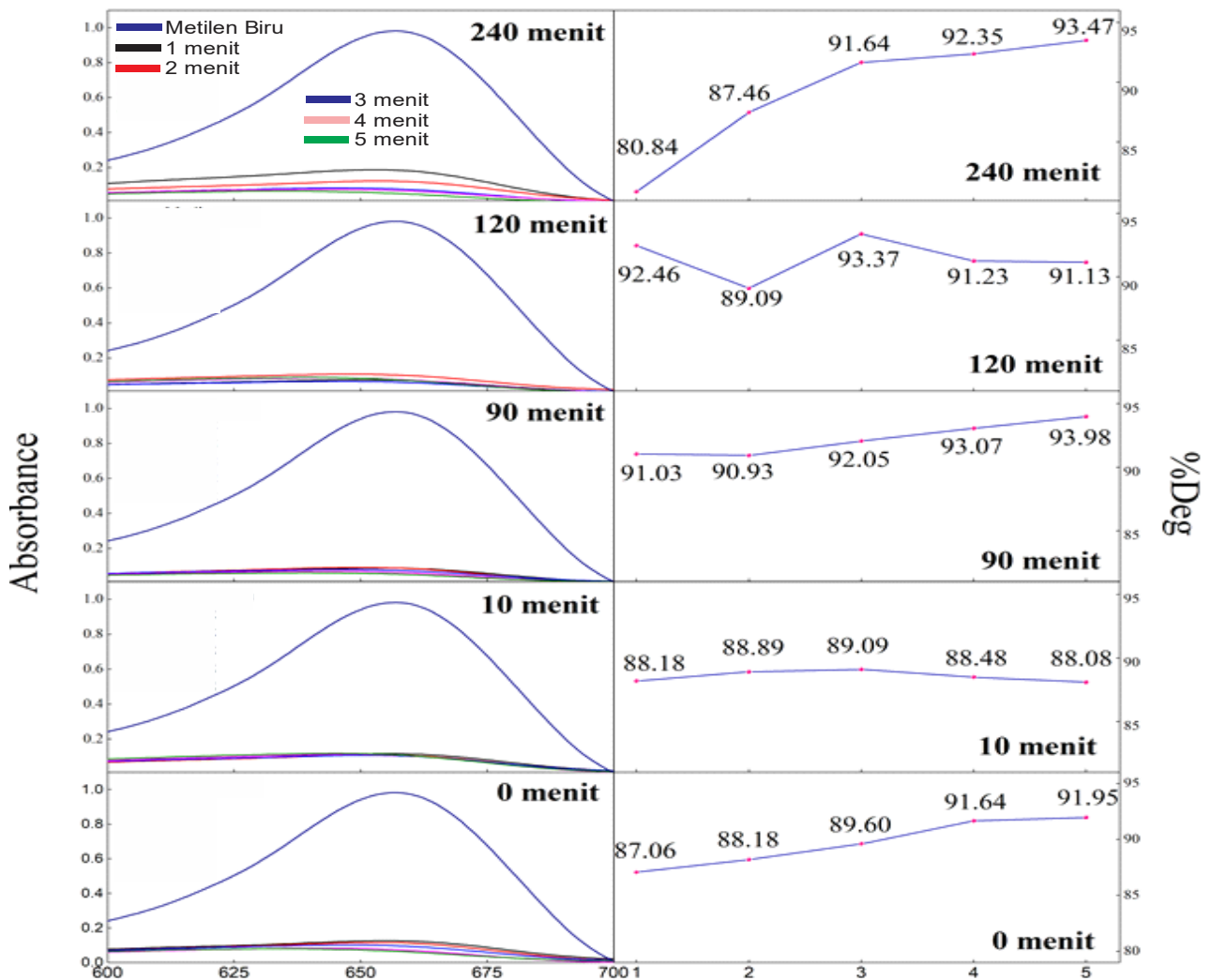
Sampel	Lama pemanasan (menit)	Rata-rata degradasi	K _r (min ⁻¹)	R ²
ZnO/Ca ₃ (PO ₄) ₂ 3%	240	89,15	2,730	0,897
	120	87,46	2,423	0,322
	90	92,21	2,811	0,901
	10	88,54	2,126	0,270
	0	89,68	2,519	0,951

(Sonal, Saurabh, & Shukla, 2018). Umumnya perubahan energi celah pita bergantung pada kondisi preparasi, ukuran kristal, bentuk dan perubahan parameter kisi dalam sistem kristal (Saravanan, 2019).

Analisis Fotokatalis ZnO/Ca₃(PO₄)₂ terhadap Fotodegradasi Metilen Biru

Kemampuan material komposit ZnO/Ca₃(PO₄)₂ untuk mendegradasi limbah cair metilen biru (MB) dianalisis menggunakan spektrofotometer UV-Vis pada panjang gelombang 600 nm sampai 700 nm. Gambar 4 Kurva UV-Vis dan (kolom ke dua) presentasi degradasi dari komposit ZnO/Ca₃(PO₄)₂ 3% dengan variasi durasi pemanasan memperlihatkan hubungan persentase degradasi sampel dan waktu penyinaran selama 5 menit secara berturut-turut.

Error! Reference source not found. menunjukkan hasil dari perhitungan persentase degradasi sampel yang dihitung dengan menggunakan Persamaan (2). Sintesis komposit ZnO/Ca₃(PO₄)₂ memiliki efisiensi fotokatalis > 85% sehingga terbukti memiliki aktivitas fotokatalis yang baik, dan terlihat bahwa sampel yang memiliki persentase degradasi tertinggi adalah sampel dengan durasi pemanasan selama 90 menit dan nilai rata-rata degradasi adalah 92,21% yang disinari selama 5 menit. Aktivitas fotokatalis dipengaruhi beberapa faktor, salah satunya ukuran kristal. Berdasarkan penelitian yang dilakukan Selvi, *et. al.* (2015) menunjukkan bahwa penurunan ukuran kristal berpotensi meningkatkan luas permukaan spesifik dari katalisator. Hal ini mempengaruhi reaksi aktif dalam meningkatkan aktivitas fotokatalis (Selvi, Sankar, & Dinakaran, 2015)



Gambar 4 Kurva UV-Vis dan (kolom ke dua) presentasi degradasi dari komposit ZnO/Ca₃(PO₄)₂ 3% dengan variasi durasi pemanasan

Waktu yang dibutuhkan setiap sampel dalam mendegradasi limbah MB berbeda-beda. Hal ini dipengaruhi oleh kemampuan sampel sebagai katalisator dalam membentuk ikatan radikal hidroksil dan anion superoksida yang berperan dalam degradasi limbah MB. Berdasarkan Gambar 4, nilai degradasi tidak menunjukkan peningkatan yang linear. Penyebab ketidaklinearan grafik disebabkan oleh material katalis yang digunakan. Berhubungan dengan data pada XRD bahwa sampel dengan durasi pemanasan selama 0 menit memiliki kandungan murni fosfat sehingga grafik persentase degradasinya linear, sampel setelah diberikan perlakuan pemanasan selama 10 menit komposisi sampel menjadi tidak seimbang karena ion fosfat perlahan mulai menguap, keseimbangan

komposisi ion Ca dan P terjadi pada sampel dengan durasi pemanasan selama 90 menit dan terbentuk senyawa Ca₃(PO₄)₂, sampel dengan durasi pemanasan selama 120 menit terlihat bahwa tidak terbentuk keseimbangan ion dimana ion fosfat sudah mulai berkurang dan tergantikan oleh ion Ca, dan sampel dengan durasi pemanasan selama 240 menit ion fosfat telah tergantikan sepenuhnya oleh ion Ca dan terbentuk ion C sehingga menjadi CaCO₃. adanya ketidakseimbangan komposisi ion pada sampel menyebabkannya grafik yang terbentuk tidak linear, hal ini dapat terlihat pada sampel dengan lama pemanasan selama 10 menit dan juga 120 menit.

Analisis konstanta laju kinetik fotodegradasi (k_r) dan koefisien korelasi (R^2) dari data UV-Vis untuk sintesis komposit

$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2/\text{ZnO}$ diperlihatkan pada Gambar 5 dan dihitung menggunakan persamaan dari model *pseudo-first-order kinetic* (Xiaoqing, Zhansheng, Dandan, & Zhenzhen, 2017):

$$\ln \frac{C_0}{C_t} = K_r \cdot t \quad (4)$$

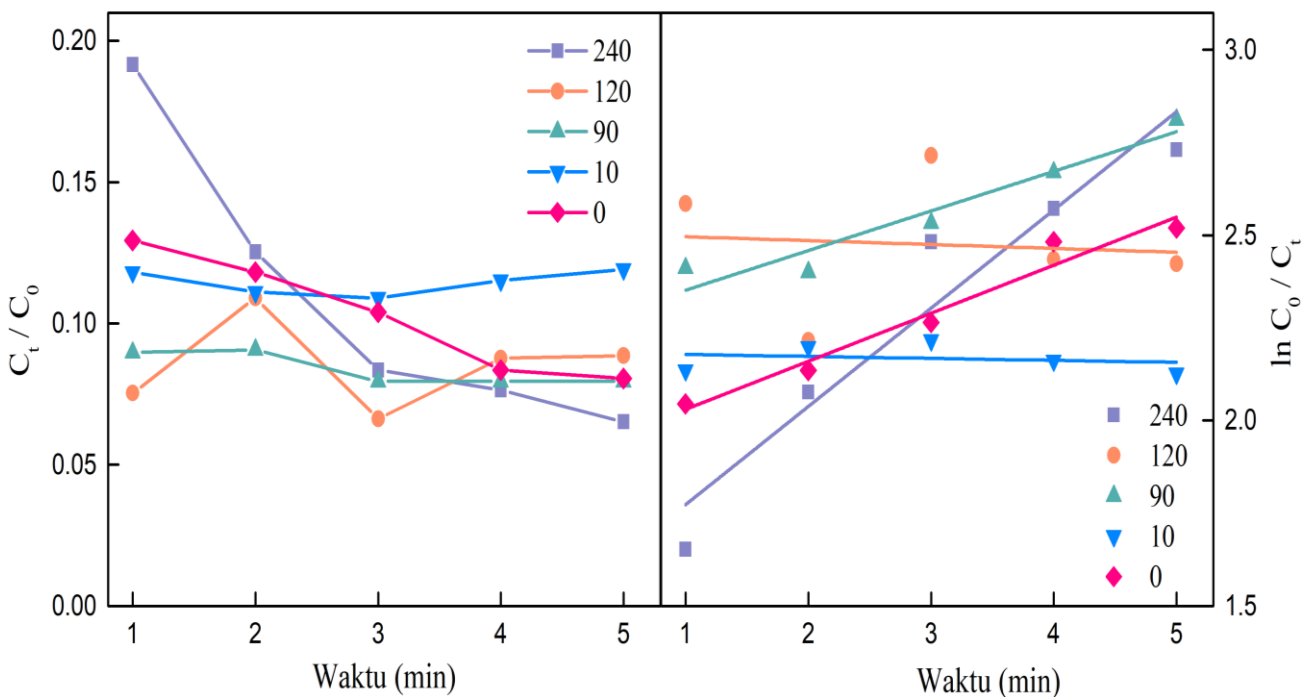
Dimana k adalah konstanta laju fotodegradasi (min^{-1}), C_0/C_t adalah reaksi fungsi waktu untuk degradasi pada waktu penyinaran yang berbeda (mg/L).

Hasil perhitungan pada Tabel 3 juga menunjukkan bahwa nilai konstanta laju kinetic berbanding lurus dengan nilai rata-rata degradasi, semakin tinggi nilai rata-rata degradasinya maka semakin tinggi nilai K_r nya. Terlihat bahwa sampel dengan durasi pemanasan selama 90 menit memiliki kinerja fotokatalis tertinggi, dengan nilai konstanta laju kinetic sebesar 2.811 min^{-1} dengan waktu penyinaran selama 5 menit. Nilai negatif pada nilai korelasi (R^2) menunjukkan menurunnya performa sampel dalam mendegradasi polutan seiring bertambahnya waktu.

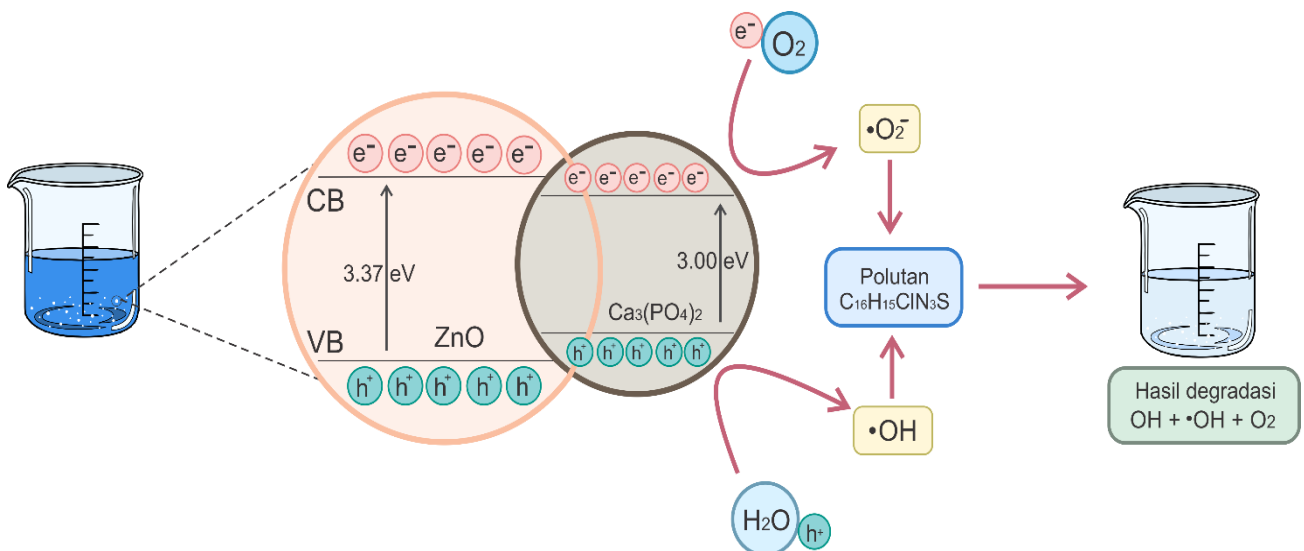
Mekanisme Fotokatalis

Reaksi fotokatalitik umumnya mencakup fotoeksitasi, pemisahan dan migrasi

muatan, dan reaksi oksidasi-reduksi permukaan (Xiaoqing, Zhansheng, Dandan, & Zhenzhen, 2017). mekanisme fotokatalis terjadi saat bahan semikonduktor teradiasi oleh foton yang memiliki energi yang sama atau lebih besar dari band gap bahan semikonduktor (pada penelitian ini adalah ZnO), setelah penyinaran Electron- akan tereksitasi ke pita konduksi dan secara bersamaan akan terbentuk hole⁺ pada pita valensi (Adeleke, *et. al*, 2018 dan Trandafilovi'c, *et. al*, 2017) dijelaskan pada Persamaan (1) sehingga akan terbentuk pasangan pasangan *electron* (e^-) *hole* (h^+) yang akan berpartisipasi dalam mempercepat reaksi. Namun, eksitasi electron ini sangat tidak stabil, sehingga untuk meningkatkan efisiensi fotokatalitik dapat dilakukan penurunan efek rekombinasi pembawa muatan dengan doping logam (Muhammad, Mukhlasar, Farhadb & Poddera, 2019). Menurut A. K. Azfar, *et. al* (2020) terjadinya rekombinasi elektron, dapat menurunkan efisiensi fotokatalis (Azfar, *et. al*, 2021). pada penelitian ini penambahan $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ dapat berperan sebagai penyangga elektron untuk mencegah agar tidak terjadi rekombinasi

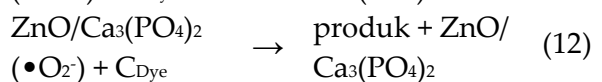
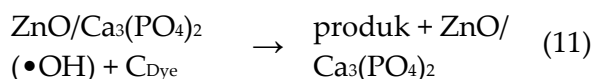
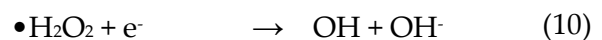
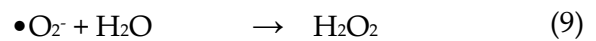
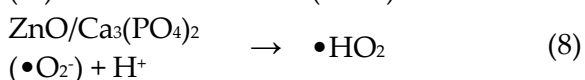
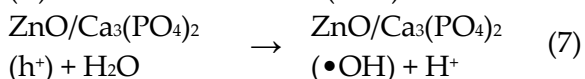
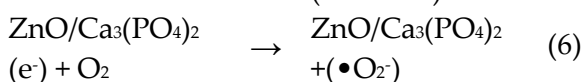
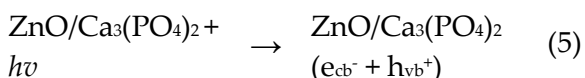


Gambar 5 Kurva laju kinetic dari sintesis komposit $\text{ZnO}/\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 3% dengan variasi durasi pemanasan



Gambar 6 Skema proses degradasi Metilen Biru menggunakan material ZnO/Ca₃(PO₄)₂

eletron-hole serta dapat meningkatkan waktu hidup pembawa muatan (Muhammad, Mukhlasar, Farhadb & Poddera, 2019; Azfar, et. al, 2021; Zahra & Vahid, 2020). Kemudian electron pada CB berinteraksi dengan oksigen terlarut (O₂) menghasilkan radikal anion superoksida (•O₂⁻) yang sangat reaktif terjadi pada Persamaan (2). Hole di pita valensi bereaksi dengan molekul H₂O yang diserap di permukaan semikonduktor semikonduktor dan menghasilkan radikal hidroksil (•OH) (Adeleke, et. al, 2018 dan Trandafilovi'c, et. al, 2017) terlihat pada Persamaan (3). Radikal aktif tersebut berfungsi dalam mineralisasi kontaminan organik dan inorganik pada limbah cair. Selanjutnya elektron (e⁻) dan hole (h⁺) bereaksi dengan H₂O dan menghasilkan radikal •HO₂ dan H₂O₂ yang mana akan mendegradasi polutan dengan memecah ikatan organik juga menghancurkan cincin aromatic molekul pewarna Persamaan (4). Gambar 6 memperlihatkan contoh skema proses fotokatalis.



KESIMPULAN

Komposit ZnO/Ca₃(PO₄)₂ dengan presentasi 3% Ca₃(PO₄)₂ sebagai material fotokatalis menggunakan metode sol-gel telah berhasil dilakukan. struktur kristal dan sifat optic sampel dipengaruhi oleh durasi pemanasan dan kemampuan sampel dalam mendegradasi dipengaruhi oleh material katalis yang digunakan. Berdasarkan uji fotokatalis terlihat bahwa sampel dengan durasi pemanasan selama 90 menit memiliki persentase yang paling tinggi dibandingkan sampel lainnya yaitu 93,98% dalam waktu 5 menit dan memiliki ukuran kristal dan energi gap paling rendah yaitu 21,71 nm dan 3,84 eV.

UCAPAN TERIMA KASIH

Penelitian ini terlaksana melalui dukungan dana dari "Penelitian Dosen Pembimbing Akademik tahun 2021 dengan No : 915/UN4.22/PT.01.03/2021". Untuk itu, para penulis mengucapkan terima kasih setulusnya kepada Dekan, Ketua Jurusan Fisika, dan Kepala Laboratorium Material dan Energi

Fisika FMIPA Universitas Hasanuddin yang telah memfasilitasi pelaksanaan penelitian ini.

DAFTAR PUSTAKA

- Adeleke, J.T., Theivasanthi, T., Thiruppathi, M., Swaminathan, M., Akomolafe, T., & Alabi, A.B.. (2018). Photocatalytic degradation of methylene blue by ZnO/NiFe₂O₄ nanoparticles. *Applied Surface Science*, 455, 195-200. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.05.184>
- Alessandra, D., Johannes, K., Massimo, L., Emanuela, C., Stefania, M., Paolo, G., Altero, A., Loretta, G., Silvia, L., & Luisa, M. (2018). Qualitative Analysis of Traditional Italian Dishes: FTIR Approach. *Sustainability*, 10, 4112. <https://doi.org/10.3390/su10114112>
- Anabel, D.A., Patricia, R.T., Patricia, M., Piedad, N.D.A. (2020). In vitro characterization of new biphasic scaffolds in the sub-system Ca₃(PO₄)₂-Ca₅SiP₂O₁₂. *Ceramics International*, 46(11), 18123-18130. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.04.133>
- Azfar, A.K., Kasim, M.F., Lokman, I.M., Rafaie, H.A., & Mastuli, M.S. (2021). Comparative study on photocatalytic activity of transition metals (Ag and Ni)-doped ZnO nanomaterials synthesized via sol-gel method. 7(2),191590. <http://dx.doi.org/10.1098/rsos.191590>
- Azhar A.K., & J, Yan, C.Y.Z. (2021). Investigating the effects of ZnO dopant on the thermodynamic and kinetic properties of CaCO₃/CaO TCES system. *Energy*. 215, 119132. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2020.119132>
- Bahrul, U., Sultan, I., Ahmad, N.F., Inayatul, M., Muhammad, A.A., Nurfinia, Y., Eymal, B., Demmalino & Dahlang, T. (2020). Composite carbon-lignin/ zinc oxide nanocrystalline ball-like hexagonal mediated from *Jatropha curcas* L leaf as photocatalyst for industrial dye degradation. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, 30(12), 4905-4916. <https://doi.org/10.1007/s10904-020-01631-5>
- Choudhary, I., Shukla, R., Sharma, A., Raina, K. (2020). Effect of excitation wavelength ang europium doping on the optical properties of nanoscale zinc oxide, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 31, 20033-20042. <https://doi.org/10.1007/s10854-020-04525-x>
- Daria, S., Sindu, S., Oleksandr, P., Sviatlana, L., Martina B., Mikhail, Z., Franz, F., Rainer, A., Yogendra, K.M. (2019). Mutual interplay of ZnO micro-and nanowires and methylene blue during cyclic photocatalysis process. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 7(2), 103016. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2019.103016>
- Dragana, Š., Christos, A.A., Goran Š, Marinos, D., Mladenka, N., Tamara, I., & Spyros, N.Y. (2018). Photocatalytic degradation of naproxen and methylene blue: Comparison between ZnO, TiO₂ and their mixture. *Process Safety and Environmental Protection*, 113, 174-183. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2017.10.007>
- Elhalil, A., Elmoubarki, R., Farnane, M., Machrouhi, A., Mahjoubi, F,Z, Sadiq, M., Qourzal, S., & Barka, N. (2018). Synthesis, characterization and efficient photocatalytic activity of novel Ca/ZnO-Al₂O₃ nanomaterial. *Materialstoday communications*, 16, 194-203. <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2018.06.055>
- Hend, A.E., & Ahmed, M.I. Effective Fabrication and Characterization of Eco-friendly Nano Chitosan Capped Zinc Oxide Nanoparticles for Effective Marine Fouling Inhibition. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 8(4), 103949. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.103949>
- Jiaojiao, L., Zhanzhou, L., Jiaojiao, L., & Ping Li. (2018). Photocatalytic degradation of methylene blue in aqueous solution by using ZnO-SnO₂ nanocomposites. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 87(15), 24-31.

- <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2018.07.003>
Kalpesh, A.I., & Vinod S.S. (2019). Photocatalytic degradation of methylene blue using ZnO and 2%Fe-ZnO semiconductor nanomaterials synthesized by sol-gel method: a comparative study. 1, 1247. <https://doi.org/10.1007/s42452-019-1279-5>
- Maria, M.F.F., Ikhmal, W.M.K.W.M., Amirah, M.N.N.S., Manja, S.M. Syaizwadi, S.M., Chan, K.S., Sabri, M.G.M., & Adnan, A. (2019). Green approach in anti-corrosion coating by using *Andrographis paniculata* leaves extract as additives of stainless steel 316L in seawater. *Journal of Corrosion and Scale Inhibition*, 8(3), 644-658. <https://doi.org/10.17675/2305-6894-2019-8-3-13>
- Muhammad, R.I., Mukhlasur, R.S.F.U., Farhadb & J, Poddera. (2019). Structural, optical and photocatalysis properties of sol-gel deposited Aldoped ZnO thin films. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, 16, 120-126. <https://doi.org/10.1016/j.surfin.2019.05.007>
- Naciri, Y., A, Hsini., Z. Ajmal, A. Bouddouch, B. Bakiz, J.A. Navío, A. Albourine, J-C. Valmalette, M. Ezahri, & A. Benlhachemi. (2020). Influence of Sr-doping on structural, optical and photocatalytic properties of synthesized Ca₃(PO₄)₂. *Journal of Colloid and Interface Science*, 572, 269-280. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2020.03.105>
- Naik, E.I., Naik, H.S.B., Swamy, B.E.K., Viswanath, R., Gowda, I.K.S., Prabhakara, M.C., & Chetankumar, K. (2021). Influence of Cu doping on ZnO nanoparticles for improved structural, optical, electrochemical properties and their applications in efficient detection of latent fingerprints. *Chemical Data Collections*, 33, 100671 <https://doi.org/10.1016/j.cdc.2021.100671>
- Nandini, R., & Santanu, C. (2020). ZnO as photocatalyst: An approach to waste water treatment. *Materials Today: Proceedings*, 46(14), 6399-6403. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.06.264>
- Nguyen, T.H., Nguyen L.M.T., Doan, V.T., Mai, H.T.T., Thanh-Dong, P., Tran, D.M., Hoang, T.T., Mai T.B., Minh V.N. (2019). Monocrotophos pesticide effectively removed by novel visible light driven Cu doped ZnO photocatalyst. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 382, 111923. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2019.111923>
- Noah, A.Z., Semary, M.A.E., Youssef, A.M., & El-Safty, M.A. (2017). Enhancement of yield point at high pressure high temperature wells by using polymer nanocomposites based on ZnO & CaCO₃ nanoparticles. *Egyptian Journal of Petroleum*, 26, 33-40. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ejpe.2016.03.002>
- Pujiastuti, C., Y Ngatilah., M Septianto., & A Tantyono. (2020). Reaction Kinetics The Formation of Calcium Sulfate From Cow Bone And Sulfuric Acid In Batch. *Journal of Physics: Conference Series*, 1569, 042053. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1569/4/042053>
- Saravanan, S., Mohana, M.K., Navaneethan, M., Ponnusamy, S., & Muthamizhchelvan, C. (2019). Synthesis and photocatalytic activity of Gd doped ZnO nanoparticles for enhanced degradation of methylene blue under visible light. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 103, 104622. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2019.104622>
- Sonal, S., Saurabh, D & Shukla, A.K. (2018). Self-assembly of the Ag deposited ZnO/carbon nanospheres: A resourceful photocatalyst for efficient photocatalytic degradation of methylene blue dye in water. *Advanced Powder Technology*, 12 (29), 3483-3492. <https://doi.org/10.1016/j.appt.2018.09.031>
- Selvaraj, P., Kalimuthu, A., Manjunathan, N., Palaniswamy, K., Kathirvel, D., Rajamani, R., & V. Bhuvaneshwari., Devaraj, B. (2020). Synthesis and characterization of chitosan/zinc oxide nanocomposite for antibacterial activity onto cotton fabrics and dye degradation applications. *International Journal of Biological Macromolecules*, 164, 2779-2787. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.08.0>

47

- Selvi, N., Sankar, S., & Dinakaran, K. (2015). Effect of shell ZnO on the structure and optical property of TiO₂ core@shell hybrid nanoparticles, *J. Mater. Sci: Mater. Electron.* 26, 2271-2277. <https://doi.org/10.1007/s10854-015-2680-5>
- Trandafilović, V., Jovanović, D.J., Zhang, X., Ptasińska, S., & Dramićanin, M.D. (2017). Enhanced photocatalytic degradation of methylene blue and methylorange by ZnO:Eu nanoparticles. *Applied Catalysis B: Environmental*, 17, 740-752. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.10.063>
- Vijayaprasath, G., Murugan, R., Asaithambi, S., Babu, G.A, Sakthivel, P., Mahalingam, T., Hayakawa, Y., & Ravi, G. (2016). Structural characterization and magnetic properties of Co co-doped Ni/ZnO nanoparticles. 122, 122. <https://doi.org/10.1007/s00339-016-9655-0>
- Xiaoqing, C., Zhansheng, W., Dandan, L., & Zhenzhen, G. (2017). Preparation of ZnO Photocatalyst for the Efficient and Rapid Photocatalytic Degradation of Azo Dyes. *J Mater Sci: Mater Electron*, 12(1), 143. <https://doi.org/10.1007/s10854-015-2680-5>
- Zahra, V., & Vahid, J. (2020). Synthesis, characterization and photocatalytic activity of ZSM-5/ZnO nanocomposite modified by Ag nanoparticles for methyl orange degradation. *Journal of Photochemistry & Photobiology A: Chemistry*, 388, 112064. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2019.112064>