

Green Synthesis Nanoparticle ZnO Using Averrhoa Bilimbi Leaf Extract And Photocatalytic Activity For Degradation Methylene Blue

Dewi 'Ithriyatul Wardah, Dina Kartika Maharani

Program Studi Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Negeri Surabaya
Gedung C5-C6 Kampus Ketintang, Ketintang, Surabaya, 60231, Indonesia

Info Artikel

Diterima : 04-11-2024

Disetujui : 23-04-2024

Dipublikasikan : 29-08-2025

Keywords:

ZnO Nanoparticles

Green Synthesis

Photocatalyst

Averrhoa Billimbi Leaf

Abstrak

Sintesis hijau nanopartikel ZnO berhasil dilakukan dengan menggunakan ekstrak daun belimbing wuluh (*Averrhoa bilimbi* L.) sebagai bioreduktor dan *capping agent*. Tujuan penelitian ini adalah mengetahui karakterisasi fisika dan kimia sintesis hijau nanopartikel ZnO dan mengevaluasi hasil uji fotokatalitiknya terhadap degradasi metilen biru. Nanopartikel ZnO dengan struktur kristal hexagonal wurtzite telah dikarakterisasi menggunakan X-ray Powder Diffraction (XRD). Variasi volume ekstrak daun (5 mL, 10 mL, 15 mL, 20 mL) menghasilkan ukuran kristal masing-masing sebesar 16,9 nm, 20,8 nm, 25,1 nm, dan 25,2 nm. Ukuran partikel ZnO yang terdeteksi menggunakan Particle Size Analyzer (PSA) adalah 7,43 nm. Karakterisasi kimia Fourier-Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR) teridentifikasi adanya kandungan ekstrak daun belimbing wuluh berupa flavonoid serta metabolit sekunder lainnya yang dapat mereduksi ion-ion Zn^{2+} menjadi Zn^0 . Hasil gugus fungsional yang teridentifikasi yaitu gugus O-H, gugus C-H, gugus C-O, gugus C=C, dan gugus Zn. Aktivitas fotokatalitik ZnO ekstrak daun belimbing wuluh menghasilkan massa nanopartikel ZnO maksimum yaitu 30 mg yang berhasil mendegradasi 82,61%. Waktu paparan maksimum yaitu 80 menit yang berhasil mendegradasi 91,46%. Konsentrasi metilen biru maksimum yaitu 5 ppm yang berhasil terdegradasi hingga 84,69%.

Abstract

Green synthesis of ZnO nanoparticles was successfully carried out using Averrhoa bilimbi leaf extract as a bioreduction and capping agent. The study aimed to determine the physical and chemical characterization of green synthesis ZnO nanoparticles and evaluate the results of its photocatalytic test on methylene blue degradation. ZnO nanoparticles have a hexagonal wurtzite structure which has been proven using physical characterization of X-ray Powder Diffraction (XRD) with variations leaf extract volume, it is 5 mL; 10 mL, 15 mL, 20 mL producing crystallite sizes of 16.9; 20.8; 25.1; 25.2 nm. The size of ZnO particles detected by PSA was 7.43 nm. Chemical characterization of Fourier-Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR) identified the presence of leaf extract content in the form of flavonoids and other secondary metabolites that can reduce Zn^{2+} ions to Zn^0 . The results of the identified functional groups are the O-H group, the C-H group, the C-O group, the C=C group, and the Zn group. The photocatalytic activity of ZnO from averrhoa bilimbi L. extract produced a maximum ZnO nanoparticle mass of 30 mg which successfully degraded 82.61%. The maximum time for UV exposure was 80 minutes which successfully degraded 91.46%. The maximum concentration of methylene blue was 5 ppm which successfully degraded up to 84.69%.

Pendahuluan

Perkembangan teknologi dalam menangani berbagai masalah kehidupan semakin pesat sehingga menghasilkan berbagai inovasi. Salah satu inovasi yang semakin populer hingga saat ini adalah nanoteknologi seperti nanopartikel logam. Definisi standar nanopartikel adalah partikel yang dimensi rata-ratanya 1-100 nm. Secara umum, nanopartikel melibatkan dua pendekatan sintesis yaitu pendekatan *top-down* (atas ke bawah) dan pendekatan *bottom-up* (bawah ke atas) (Devatha *et al.*, 2018). Pendekatan yang digunakan adalah pendekatan *bottom-up* karena dapat menghasilkan ukuran partikel yang diinginkan. Metode pembuatan dari bahan atau struktur kompleks dari unit terkecil seperti atom atau molekul kemudian menjadi suatu kluster yang berbentuk nanopartikel sehingga memungkinkan dikontrol lebih mudah terhadap bentuk dan ukuran partikel yang dihasilkan (Devatha *et al.* 2018). Diantara berbagai macam logam lain, ZnO adalah salah satu logam semikonduktor yang tidak bersifat toksik serta memiliki mobilitas tinggi dan stabilitas termal yang baik. Nanopartikel ZnO terkenal efektif dalam uji fotokatalis karena memiliki kemampuan adsorpsi yang tinggi, proses sintesis yang sederhana, serta biaya produksi yang relatif rendah. (Raganata *et al.*, 2019). ZnO memiliki band gap antara pita valensi dan pita konduksi sebesar 3,37 eV (Nurbayasari *et al.*, 2017) dengan energi ikat sebesar 60 MeV pada suhu ruang dengan struktur yang stabil yaitu *wurtzite* (Raganata *et al.* 2019).

Fotokatalis adalah proses kimia yang melibatkan cahaya dan katalis padat. Proses reaksi kimia ini dapat mengubah zat-zat kimia berbahaya menjadi zat yang lebih ramah lingkungan. Pasangan *electron* dan *hole* yang ada di Permukaan ZnO ini dapat mereduksi dan mengoksidasi zat kimia berbahaya menjadi lebih ramah lingkungan, seperti proses degradasi zat pewarna sintesis metilen biru (Melysa *et al.*, 2017). Nanopartikel yang dihasilkan ini dapat diperoleh melalui sintesis dengan beberapa metodologi diantaranya proses sol – gel, metode gelombang mikro, sintesis mekanokimia dan lain sebagainya (Novarini *et al.* 2011). Metode tersebut memang memiliki keunggulan yaitu hasil kemurnian yang diperoleh tinggi dan preparasi mudah, namun juga memiliki kerugian yaitu tidak ramah lingkungan karena beberapa metode menggunakan reagen yang berbahaya sehingga berpotensi menjadi polutan bagi lingkungan (Nurbayasari *et al.* 2017). Saat ini, Penggunaan metode biologi seperti green synthesis banyak digunakan karena ramah lingkungan, murah, sederhana, dan mudah dilakukan untuk skala industri. Ekstrak tanaman yang digunakan dalam metode green synthesis yaitu daun belimbing wuluh (*Averrhoa bilimbi L.*). Daun belimbing wuluh memiliki potensi sebagai sumber sintesis hijau nanopartikel logam, karena mengandung berbagai senyawa aktif yang bertindak sebagai bioreduktor, seperti flavonoid, saponin, tanin, asam format, sulfur, kalsium oksalat, dan kalium sitrat (Wijayanti *et al.*, 2018). Antioksidan dalam flavonoid bertindak sebagai agen pereduksi ion-ion logam. Flavonoid ini dapat mereduksi ion-ion logam, sehingga dalam daun belimbing wuluh mempunyai potensi sebagai bioreduktor (Prasetiowati *et al.*, 2018) dan capping agent dalam sintesis nanopartikel (Nurbayasari *et al.*, 2017).

Berdasarkan latar belakang diatas, maka dalam penelitian ini dilakukan identifikasi nanopartikel ZnO dengan metode sintesis hijau menggunakan ekstrak daun belimbing wuluh (*Averrhoa bilimbi L.*). Ekstrak yang ditambahkan akan divariasi konsentrasinya yaitu 5 mL, 10 mL, 15 mL, 20 mL terhadap sintesis hijau nanopartikel ZnO. Tujuannya untuk mengetahui ukuran, bentuk dan stabilitas yang optimum dari berbagai variasi konsentrasi. Sampel nanopartikel ZnO yang dihasilkan akan dilakukan karakterisasi kimia menggunakan instrument *Fourier Transform Infrared Spectrophotometer* (FTIR) untuk mengetahui gugus fungsional dari ekstrak daun belimbing wuluh, serta karakterisasi fisika menggunakan *X-Ray Diffraction* (XRD) untuk mengetahui fase dan ukuran kristalinitasnya menggunakan persamaan debye scherrer, dan *Particle Size Analyzer* (PSA) untuk mengetahui ukuran nanopartikel ZnO. Setelah itu nano partikel ZnO digunakan untuk degradasi metilen blue dan dilakukan uji fotokatalis menggunakan Spektrofotometer UV-Vis untuk mengetahui absorbansi maksimum dari berbagai variasi. Variasi yang dilakukan meliputi variasi waktu fotosintesis, variasi massa katalis, dan variasi konsentrasi zat yang terdegradasi. Tujuan penambahan variasi untuk mengetahui tingkat aktivitas fotokatalitiknya dalam mendegradasi metilen biru.

Alat

Alat yang digunakan dalam penelitian meliputi gelas kimia (500,100,10 mL), gelas ukur (10 dan 25 mL), *magnetic stirrer* dan *heater*, neraca analitik, spatula, cawan petri, saringan, ayakan mesh 100, blender, pipet ukur, pipet tetes, labu ukur, cawan krusibel 20 mL, botol vial 10 mg, loyang, tanur. Instrumen yang digunakan yaitu XRD (Rigaku MiniFlex 600-C), FT-IR (Perkin Elmer Spectrum One), Spektrofotometer UV-VIS shimadzu UV-1800, dan PSA (Biobase BK-802N).

Bahan

Daun belimbing wuluh (*Averrhoa Billimbi L.*), aquades demineral, $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, NaOH, metilen biru Merck.

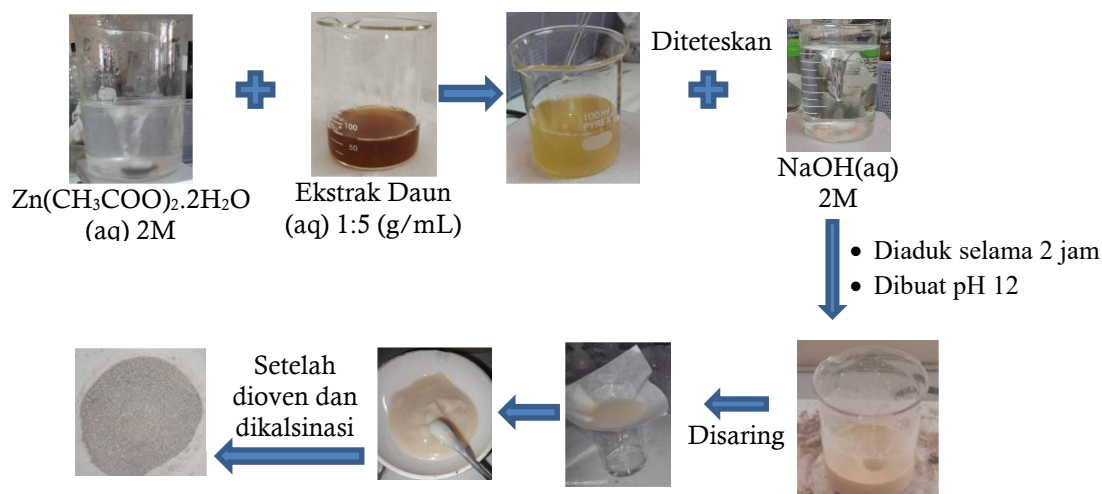
Metode

Ekstraksi daun belimbing wuluh

Dan belimbing wuluh dicuci bersih dan dijemur hingga kering, kemudian dihaluskan dan diayak menggunakan mesh 100 sehingga menghasilkan serbuk. Sebanyak 50 gram serbuk daun belimbing wuluh dicampur dengan 250 mL aquades kemudian dilakukan stirrer selama 1 jam dengan suhu 60°C. Selanjutnya, larutan disaring menggunakan vakum filter dan hasil penyaringan ditampung dalam gelas kimia. Larutan tersebut kemudian dibiarkan pada suhu ruang hingga mencapai suhu dingin, siap untuk digunakan pada tahap berikutnya (Nizamuddin *et al.* 2022).

Sintesis Hijau Nanopartikel ZnO

Serbuk *Zinc Acetat Dyhidrate* ($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) sebanyak 10,97 gr dilarutkan dengan 25 mL aquades demineral menggunakan stirrer selama 30 menit dengan suhu 85°C sampai larut. Selanjutnya melarutkan NaOH sebanyak 2 gr ke dalam aquades demineral 25 mL diaduk selama 30 menit. Larutan Zinc Acetat Dyhidrate dan ekstrak daun belimbing wuluh dicampur hingga homogen. Penambahan ekstrak daun belimbing wuluh divariasikan massanya yaitu 5 mL, 10 mL, 15 mL, 20 mL. Kemudian ditambahkan larutan NaOH tetes demi tetes menggunakan pipet sambil terus diaduk hingga pH mencapai 12 (Zeghoud *et al.*, 2022). Proses pengadukan dilakukan hingga 2 jam pada suhu ruang. Setelah 2 jam, larutan tersebut dilakukan penyaringan menggunakan kertas saring menghasilkan endapan berwarna putih tulang kekuningan yang selanjutnya akan dilakukan proses karakterisasi. Sebelum itu, endapan yang sudah disaring akan dicuci 2 x menggunakan aquades demineral. Dilanjutkan dengan melakukan pengovenan dengan suhu 100°C selama 2 jam. Tahap berikutnya yaitu proses kalsinasi dengan suhu 400°C selama 4 jam.



Gambar 1. Sintesis Hijau Nanopartikel ZnO dengan Ekstrak Daun Belimbing

Karakterisasi Nanopartikel ZnO

Serbuk nanopartikel ZnO yang dihasilkan setelah proses kalsinasi dikarakterisasi dengan FT-IR, XRD, dan PSA. FT-IR digunakan untuk mengidentifikasi senyawa organik berupa gugus-gugus fungsi yang teridentifikasi pada panjang gelombang 400-4000 cm^{-1} . XRD digunakan untuk mengidentifikasi fasa dan ukuran kristinitas dari nanopartikel ZnO yang diukur pada sudut 2θ antara 10-100°. PSA digunakan untuk mengetahui ukuran partikel dari serbuke ZnO yang dihasilkan.

Uji Fotokatalis Nanopartikel ZnO

Penentuan Panjang Gelombang Maksimum Metilen Biru

Penentuan panjang gelombang larutan metilen biru dengan spektrofotometer UV-Vis. Larutan metilen biru diukur panjang gelombangnya pada rentang 200-800 nm. Penentuan panjang gelombang maksimum diperoleh dari nilai absorbansi tertinggi.

Kurva Kalibrasi Larutan Standar Metilen Biru

Pembuatan kurva larutan standar metilen biru dengan variasi 2 ; 4 ; 6 ; 8 ; 10 ppm diukur pada panjang gelombang maksimum.

Uji Aktivitas Fotokatalitik dalam Proses Degradasi Metilen Biru

Pengujian dilakukan dengan sinar UV menggunakan instrument UV Pro 6 watt 220 volt. Pengujian variasi massa adsorben dilakukan dengan cara memasukkan metilen biru 10 ppm sebanyak 20 mL ke dalam gelas kimia 50 mL. Selanjutnya pada masing-masing gelas kimia dimasukkan nanopartikel ZnO dengan variasi sebanyak 10 mg; 20 mg; 30 mg; 40 mg sebagai massa adsorben. Diaduk menggunakan magnetic stirrer diatas sinar UV (Rahman *et al.* 2022). Kemudian dilakukan penyaringan untuk menghindari partikel berukuran besar yang dapat mengganggu proses pembacaan UV.

Pengujian variasi waktu fotokatalis dilakukan dengan mengambil massa maksimum nanopartikel ZnO dari pengujian variasi massa sebelumnya. Serbuk maksimum tersebut ditambahkan kedalam metilen biru 10 ppm sebanyak 20 mL kedalam gelas kimia dengan 4 perlakuan variasi waktu. Selanjutnya diaduk dengan stirrer sesuai variasi waktunya yaitu 20, 40, 60, 80 menit dengan 500 rpm diatas sinar UV (Rahman *et al.* 2022). Kemudian dilakukan penyaringan untuk menghindari partikel berukuran besar yang dapat mengganggu proses pembacaan UV.

Pengujian variasi konsentrasi metilen biru dilakukan dengan mengambil massa maksimum nanopartikel ZnO lalu dicampur dengan variasi konsentrasi metilen biru yaitu 5 ; 10 ; 15 ; 20 ppm ke dalam gelas kimia 50 mL, masing-masing sebanyak 20 mL. Selanjutnya dilakukan stirrer diatas sinar UV dengan waktu maksimum yang didapat dari pengujian sebelumnya (Rahman *et al.* 2022). Kemudian dilakukan penyaringan untuk menghindari partikel berukuran besar yang dapat mengganggu proses pembacaan UV.

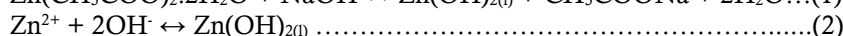
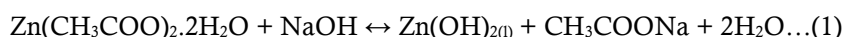
Hasil larutan sampel dari berbagai variasi kemudian diuji menggunakan spektrofotometri UV-Vis dengan panjang gelombang maksimum 663 nm. Persentase hasil degradasi metilen biru terhadap masing-masing sampel dihitung menggunakan persamaan :

$$\text{Persen Degradasi} = \frac{C_0 - C}{C_0} \times 100\%$$

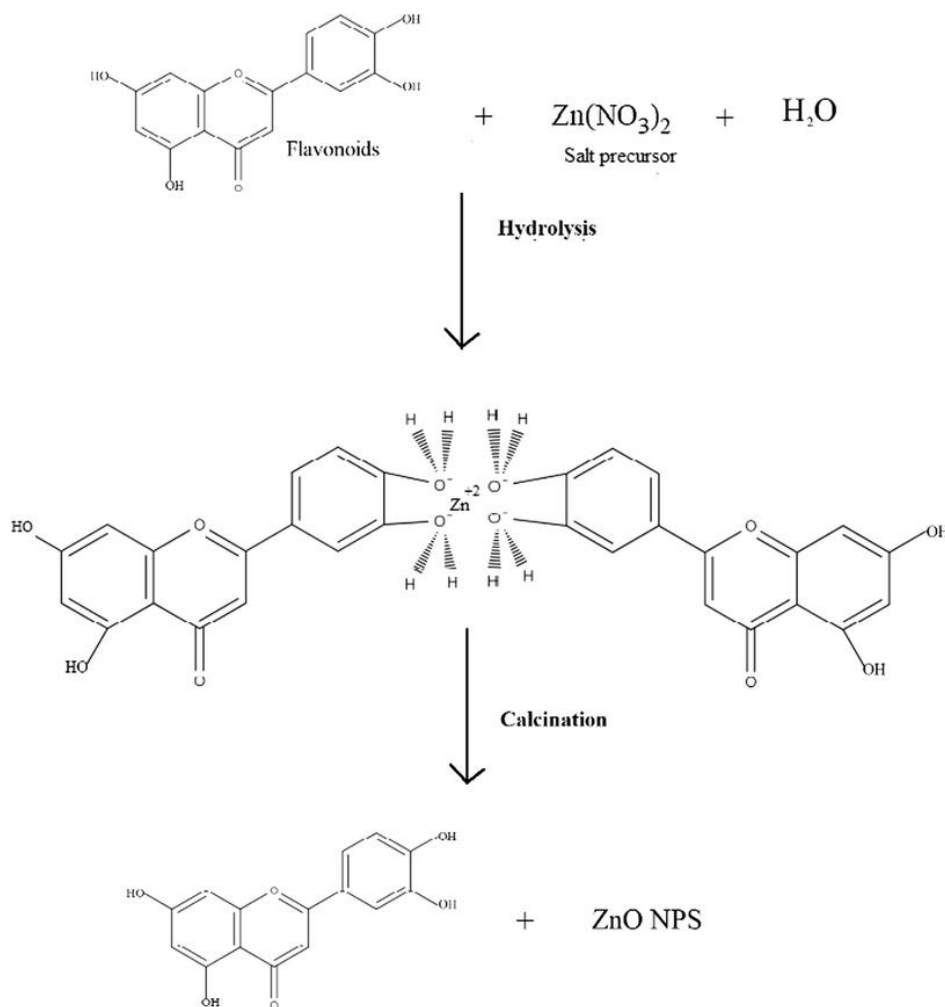
Dimana simbol C_0 merupakan konsentrasi awal metilen biru, sedangkan C merupakan konsentrasi akhir metilen biru. merupakan absorbansi metilen biru setelah reaksi (Hikmah *et al.*, 2023).

Hasil dan Pembahasan

Sintesis nanopartikel ZnO menggunakan metode hijau dilakukan dengan memanfaatkan ekstrak daun belimbing wuluh dan larutan prekursor Zink Asetat Dihidrat ($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), sebagaimana ditunjukkan pada Gambar 1. Selama proses sintesis, pembentukan ZnO terjadi melalui reaksi antara larutan $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, ekstrak tanaman, dan NaOH. Reaksi antara $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ dan NaOH menghasilkan $\text{Zn}(\text{OH})_2$, CH_3COONa , dan H_2O (reaksi 1). Proses pembentukan $\text{Zn}(\text{OH})_2$ diawali dengan munculnya larutan keruh transparan, yang kemudian berubah menjadi warna putih susu dan membentuk koloid. Koloid terbentuk saat Zn^{2+} dan OH^- mencapai tingkat kritis kelarutan (reaksi 2). Dengan penambahan air dan energi dari pengadukan menggunakan magnetic stirrer, $\text{Zn}(\text{OH})_2$ terdisosiasi kembali menjadi ion Zn^{2+} dan OH^- , lalu membentuk ZnO melalui proses kalsinasi (reaksi 3), di mana ion Zn^{2+} direduksi menjadi ZnO oleh gugus fungsi dari ekstrak daun (Nurbayasari *et al.* 2017). Reaksi kimia yang terjadi dalam pencampuran $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ dan NaOH menurut Nurbayasari (2017) dapat dilihat pada persamaan berikut.



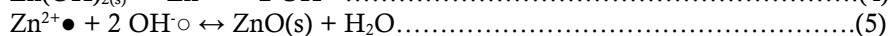
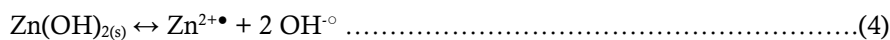
Berdasarkan tahapan yang dilakukan, berikut proses reaksi reduksi dan pembentukan nanopartikel ZnO dari proses sintesis hijau menggunakan ekstrak daun.



Gambar 3. Nanopartikel ZnO dari hasil sintesis hijau
(Soto-Robles, *et al.* 2017)

Menurut Arumugam *et al.* (2020), komponen biologis dalam ekstrak daun bersama NaOH mereduksi ion Zn^{2+} menjadi atom Zn^0 . Atom-atom Zn^0 ini kemudian bergabung membentuk kluster Zn^0 , yang selanjutnya tumbuh menjadi partikel dengan laju pertumbuhan yang memengaruhi ukuran partikel. Gugus fungsi dari komponen biologis ekstrak daun berinteraksi dengan permukaan zink, menyelimuti kluster Zn^0 yang terbentuk, yang disebut juga sebagai 'capping', untuk mencegah agregasi antar kluster Zn^0 dan menghasilkan nanopartikel ZnO yang stabil. Konsentrasi ekstrak turut mempengaruhi bentuk, keseragaman, dan ukuran nanopartikel ZnO yang dihasilkan (Zeghoud *et al.* 2022). Pengeringan koloid nanopartikel ZnO pada suhu 100°C menyebabkan terjadinya reaksi dehidrasi, di mana molekul hidrat dilepaskan sebagai uap air, meskipun $\text{Zn}(\text{OH})_2$ belum sepenuhnya terdekomposisi (Arumugam *et al.* 2020). Penelitian oleh Zhou (2002) dan Wu (2007) menunjukkan bahwa $\text{Zn}(\text{OH})_2$ mulai terdekomposisi pada suhu di atas 125°C (Zhou *et al.* 2002 dan Wu *et al.* 2007).

Proses kalsinasi pada suhu tinggi menyediakan energi yang cukup untuk memutuskan ikatan antara Zn dan OH ($\text{HO}\circ\bullet\text{Zn}\bullet\circ\text{OH}$) pada permukaan atau celah ZnO, menghasilkan radikal $\text{Zn}^{2+}\bullet + \text{OH}^-\circ$, yang kemudian disusun ulang untuk membentuk nanopartikel ZnO (reaksi 4 dan 5) (Zhou *et al.* 2002 dan Wu *et al.* 2007). Proses kalsinasi ini bertujuan menghilangkan senyawa lain, seperti natrium asetat, natrium hidroksida, dan asetat, untuk meningkatkan kristalinitas nanopartikel ZnO. Persamaan reaksi selama kalsinasi adalah sebagai berikut:



Menurut penelitian Nurbayasari (2017), proses sintesis hijau menghasilkan partikel ZnO dengan ukuran yang menunjukkan bahwa sistem koloid nanopartikel ZnO kurang stabil, sehingga rata-rata ukuran partikel

ZnO yang terbentuk belum mencapai skala nano, yaitu kurang dari 100 nm. Nurbayasari menduga hal ini disebabkan oleh rendahnya efektivitas ekstrak daun sebagai agen penstabil. Diperlukan penstabil yang lebih kuat untuk mencegah agregasi, sehingga pertumbuhan kluster Zn^0 yang terbentuk dapat dibatasi agar tetap berukuran nano. Ion Zn^{2+} cenderung saling menolak karena muatan sejenisnya saat dalam bentuk ion. Namun, setelah direduksi menjadi Zn^0 , atom-atom Zn^0 saling mendekat dan berinteraksi untuk membentuk kluster berukuran nano. Selain itu, pH larutan juga berperan dalam distribusi ukuran partikel; pada pH rendah, tingginya konsentrasi H^+ mengurangi kemampuan gugus fungsi dalam mereduksi. Namun, pada pH yang lebih tinggi, peningkatan kemampuan gugus fungsi sebagai pereduksi dan meningkatnya ion OH^- dapat meningkatkan kestabilan dan mencegah aglomerasi (Nurbayasari *et al.* 2017). Menurut Zeghoud *et al.* (2022) melakukan penelitian ZnO dengan variasi nilai pH lalu diperiksa menggunakan spectrum UV-Vis. Ditemukan bahwa tidak ada puncak serapan pada pH 14 atau pH 8-10, tetapi ketika larutan dibuat hingga pH 12. Sintesis nanopartikel ZnO dengan ekstrak tanaman dengan kisaran pH 9-13, spectrum UV-Vis menunjukkan tidak adanya puncak serapan yang terlihat pada pH 9, yang menunjukkan bahwa garis serapan hampir linier.

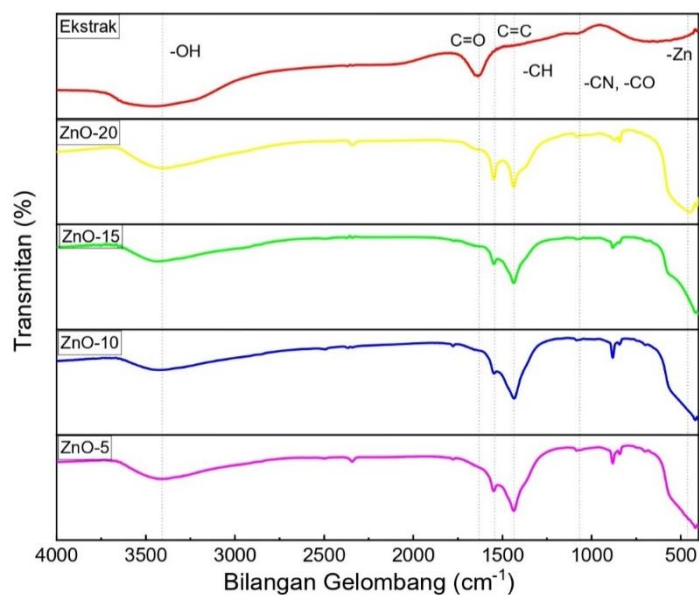
Puncak serapan dengan karakteristik yang dapat dikenali diamati pada pH 12 dan 13. Namun, pada pH 12, baik serapan maupun ketajaman memiliki kualitas yang lebih tinggi, yang menunjukkan efisiensi sintesis yang lebih tinggi dan distribusi ukuran ZnO yang dihasilkan lebih rendah. Oleh karena itu, dipostulasikan bahwa pH 12 adalah yang paling cocok untuk sintesis ZnO dengan ekstrak tumbuhan apa pun dan bahwa pengaruh pH pada sintesis ZnO tidak terlalu terkait dengan spesies tanaman yang digunakan. Kemungkinan besar ketika pH 12, rasio radikal hidroksil terhadap ion hidrogen sudah optimal. Ion Zn^{2+} yang bermuatan positif dalam kondisi ini memberikan tarikan yang kuat pada OH yang bermuatan negatif, mendorong terciptanya ikatan ZnO di dalam struktur. Oleh karena itu, kondisi yang menguntungkan untuk proses ini mencakup nilai pH yang seimbang sehingga jumlah ion OH juga tercukupi dalam proses sintesis (Zeghoud *et al.* 2022). Tetapi apabila pH yang ditambahkan terlalu tinggi, reaksi reduksi dapat terganggu, sehingga menghambat pembentukan nanopartikel. Jika pH terlalu tinggi, partikel dapat menggumpal atau mengendap, mengurangi stabilitasnya. pH juga memengaruhi ukuran nanopartikel sehingga menghasilkan partikel yang lebih besar atau tidak homogen (Prasetyaningtyas *et al.* 2020).

Hasil Karakterisasi FT-IR

Hasil Karakterisasi dengan FT-IR dengan tujuan untuk mengetahui gugus fungsi pada nanopartikel ZnO yang disintesis dan ekstrak daun belimbing wuluh pada panjang gelombang 500-4000 cm^{-1} . Gugus fungsi yang terdeteksi oleh FT-IR dapat dilihat pada tabel 1. Untuk spectra FT-IR ekstrak daun belimbing wuluh dan nanopartikel ZnO dapat dilihat pada Gambar 3.

Tabel 1. Gugus Fungsi pada Nanopartikel ZnO dan Ekstrak Daun Belimbing Wuluh

Bilangan Gelombang (cm^{-1})					Gugus Fungsi
Ekstrak	ZnO-5	ZnO-10	ZnO-15	ZnO-20	
3454,51	3404,36	3427,51	3439,08	3398,57	O-H
ND	1436,97	1435,04	1436,97	1436,97	C-H
1082,07	1083,99	1083,99	1083,99	1083,99	C-O
ND	1546,91	1546,91	1548,84	1548,84	C=C
1639,49	ND	ND	ND	ND	C=O
ND	430	425	408	451	Zn-O



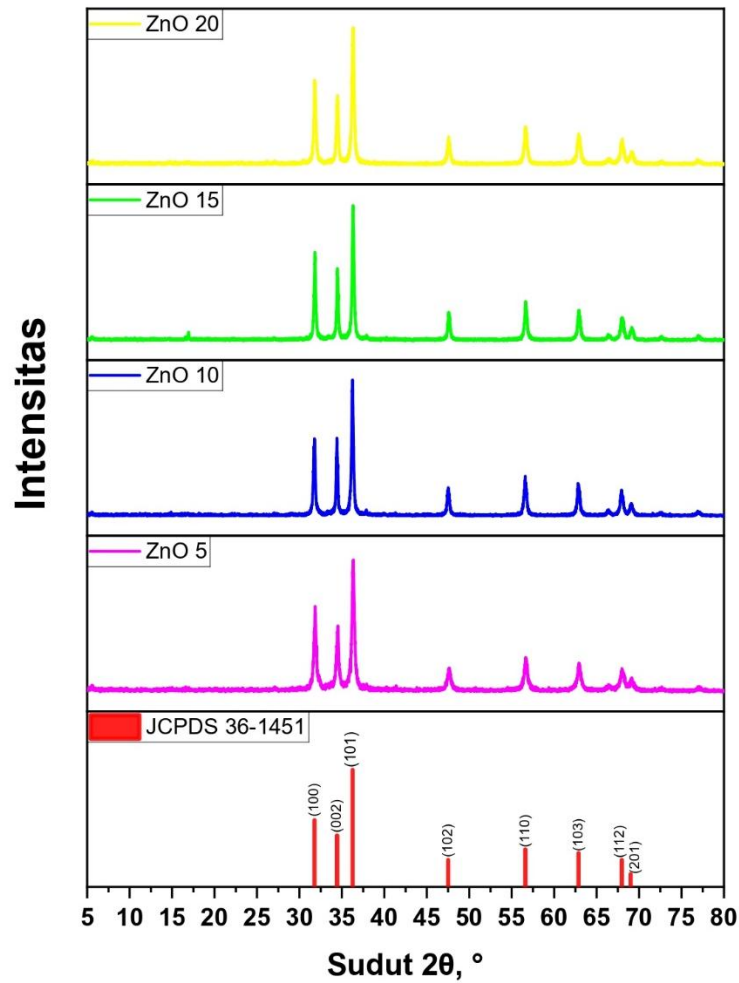
Gambar 4. Spektra FT-IR Ekstrak Daun Belimbing Wuluh dan Nanopartikel ZnO dari berbagai variasi ekstrak

Hasil Karakterisasi XRD

Hasil Karakterisasi dengan XRD dengan tujuan untuk mengetahui fasa dan ukuran kristalinitas dari nanopartikel ZnO yang disintesis dengan ekstrak daun belimbing wuluh. Hasil XRD dari berbagai variasi massa ekstrak sama-sama menunjukkan 8 puncak difraksi yang muncul pada sudut 2θ dapat dilihat pada Tabel 2. Hasil puncak sudut 2θ dari keempat variasi sampel ZnO sesuai dengan indeks miller 100, 002, 101, 102, 110, 103, 112, dan 201 dapat dilihat pada Gambar 3. Berdasarkan data JCPDS no: 36-1451, pola difraksi yang diperoleh mengidentifikasi bahwa serbuk ZnO yang digunakan memiliki struktur kristal wurtzite heksagonal. Struktur kristal wurtzite pada ZnO ini memberikan sifat-sifat khusus, seperti kestabilan termal yang tinggi dan kemampuan semikonduktor yang baik, yang berperan penting dalam meningkatkan efisiensi material dalam aplikasi fotokatalitik. Struktur kristal yang teratur memungkinkan terjadinya pemisahan pasangan elektron-hole secara lebih efisien, yang penting dalam proses degradasi (Rahman *et al.* 2022). Hasil ukuran kristal nanopartikel menggunakan persamaan Debye Scherrer, diperoleh ukuran rata-rata kristal pada setiap variasi nanopartikel ZnO yaitu 16,9 nm ; 20,8 nm ; 25,2 nm ; 25,2 nm. Berdasarkan data yang dihasilkan, penambahan ekstrak dapat menentukan ukuran kristal yang dihasilkan.

Tabel 2. Hasil Identifikasi Sudut 2θ Nanopartikel ZnO

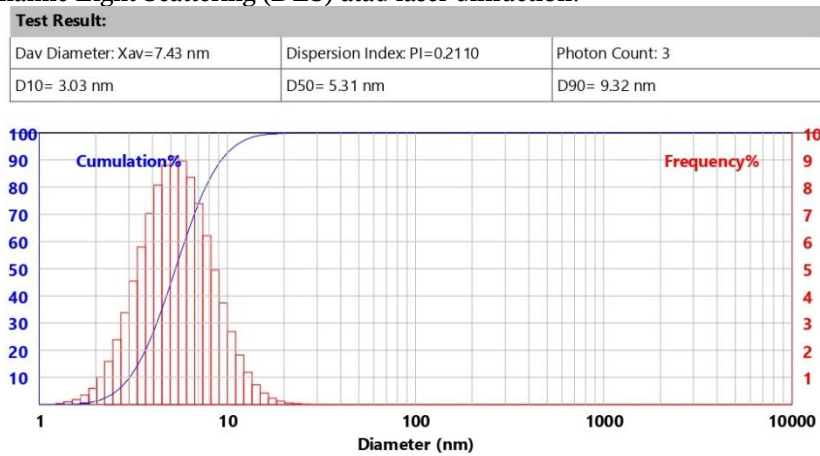
No	Sampel	Sudut 2θ
1.	JCPDS 36-1451	$31,77^\circ$; $34,42^\circ$; $36,25^\circ$; $47,51^\circ$; $56,6^\circ$; $62,86^\circ$; $67,96^\circ$; 69°
2.	ZnO-5	$31,86^\circ$; $34,52^\circ$; $36,36^\circ$; $47,63^\circ$; $56,72^\circ$; $62,98^\circ$; $66,48^\circ$; $68,04^\circ$
3.	ZnO-10	$31,78^\circ$; $34,45^\circ$; $36,28^\circ$; $47,54^\circ$; $56,64^\circ$; $62,89^\circ$; $66,4^\circ$; $67,98^\circ$
4.	ZnO-15	$31,86^\circ$; $34,44^\circ$; $36,29^\circ$; $47,63^\circ$; $56,67^\circ$; $62,89^\circ$; $66,48^\circ$; $68,07^\circ$
5.	ZnO-20	$31,86^\circ$; $34,45^\circ$; $36,28^\circ$; $47,63^\circ$; $56,64^\circ$; $62,89^\circ$; $66,44^\circ$; $67,98^\circ$



Gambar 4. Difraksi XRD Nanopartikel ZnO JCPDS 36-1451 dan Nanopartikel ZnO Ekstrak Daun Belimbing Wuluh variasi volume 5 mL, 10 mL, 15 mL, dan 20 mL

Hasil Karakterisasi PSA

Hasil Karakterisasi dengan PSA dengan tujuan untuk mengetahui ukuran partikel dari serbuk ZnO yang dihasilkan melalui proses sintesis hijau dengan ekstrak daun belimbing wuluh. Berdasarkan hasil PSA dari Gambar 4, ukuran partikel dari salah satu sampel ZnO terdeteksi sebesar 7,43 nm dengan menggunakan teknik seperti Dynamic Light Scattering (DLS) atau laser diffraction.



Gambar 5. Hasil PSA Nanopartikel ZnO

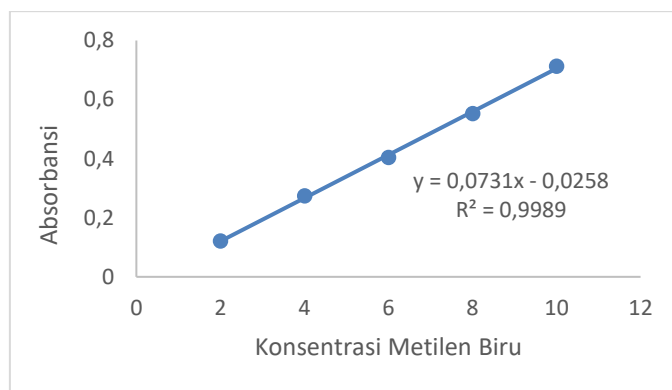
Hasil Uji Fotokatalis Nanopartikel ZnO

Penentuan Panjang Gelombang Maksimum Metilen Biru

Penentuan panjang gelombang larutan metilen biru yaitu 10 ppm diukur panjang gelombangnya pada rentang 200-800 nm. Penentuan panjang gelombang maksimum diperoleh dari nilai absorbansi tertinggi sebesar 663 nm.

Kurva Kalibrasi Larutan Stadar Metilen Biru

Pembuatan kurva larutan standar metilen biru dengan variasi 2 ; 4 ; 6 ; 8 ; 10 ppm diukur pada panjang gelombang maksimum 663 nm.



Gambar 6. Kurva Standar Metilen Biru

Berdasarkan hasil kurva standar metilen biru pada gambar 2, konsentrasi dan absorbansi berbanding lurus dengan hasil persamaan regresi linier $y = 0,0731x - 0,0258$ dimana nilai koefisien determinasi (R^2) sebesar 0,9989 atau mendekati 1.

Prinsip dari proses fotokatalis adalah ketika suatu katalis dikenai oleh suatu energi foton, maka akan adanya loncatan elektron dari pita valensi ke pita konduksi pada katalis yang digunakan (Chelliah *et al.* 2023). Ketika ZnO disinari dengan cahaya berenergi cukup, elektron pita valensi akan menyerap energi foton dan melintasi *band gap* menuju zona energi tertinggi yang kosong. Setelah itu, zona kosong tersebut menjadi pita konduksi (Jia *et al.* 2018).



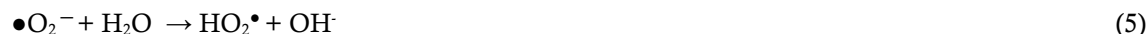
h^+ yang sangat aktif akan bereaksi dengan ion hidroksil atau air untuk membentuk ion hidroksil aktif



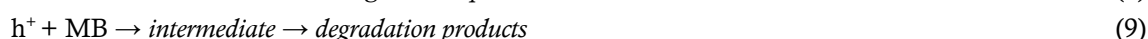
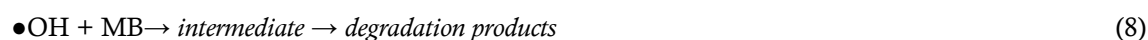
Pada larutan basa, nilai pH akan lebih besar, sehingga elektron yang aktif dapat mereduksi oksigen.



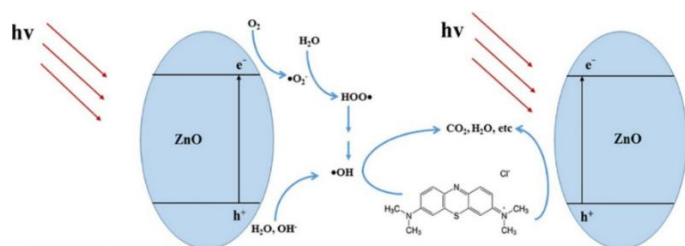
Radikal superoksida bereaksi dengan air untuk membentuk hidroksil aktif.



Pada akhirnya, h^+ dan $\bullet\text{OH}$ dapat secara efektif mengoksidasi metilen biru menjadi senyawa tidak beracun.



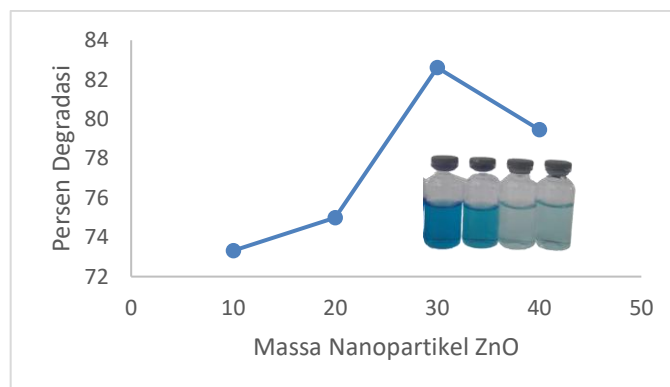
Radikal OH yang dihasilkan akan bertindak sebagai oksidator kuat yang dapat mendegradasi zat warna *methylene blue* (Mulyadi, 2023). Warna larutan pewarna MB secara bertahap menjadi kurang intens ketika reaksi berlangsung pada permukaan nanopartikel ZnO yang dibiosintesis. Selain itu, penyinaran sinar UV juga dapat mendegradasi molekul pewarna akibat efek fotolisisnya. Berikut mekanisme fotokatalitik dalam degradasi metilen biru :



Gambar 7. Mekanisme fotokatalitik degradasi metilen biru
(Jia *et al.* 2018)

Hasil Uji Fotokatalitik Variasi Massa

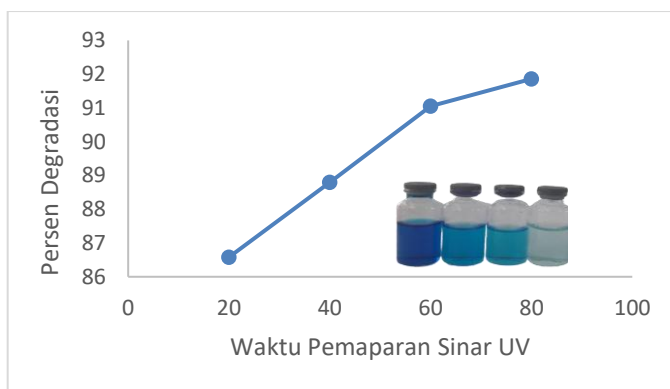
Berdasarkan Gambar 5 menunjukkan nilai persen degradasi menggunakan variasi massa katalis 10 mg, 20 mg, 30 mg, dan 40 mg secara berturut-turut adalah 73,32% ; 74,99% ; 82,61% ; dan 79,45%. Didapatkan massa maksimum untuk medegradasi metilen biru yaitu 30 mg. Berdasarkan hasil yang didapat pada penelitian ini menampilkan grafik yang meningkat secara linear kemudian terjadi penurunan. Kenaikan ini disebabkan oleh peningkatan jumlah situs aktif pada permukaan ZnO, yang berkontribusi pada pembentukan radikal hidroksil ($\text{OH}\cdot$) dan anion superoksida ($\text{O}_2^{\cdot-}$) dalam jumlah yang lebih tinggi. Radikal hidroksil memainkan peran penting dalam degradasi metilen biru. Namun, pada massa yang melebihi massa maksimum, kekeruhan larutan metilen biru akan meningkat, yang mengurangi penyebaran cahaya di seluruh larutan. Hal ini mengakibatkan penurunan persentase degradasi metilen biru pada variasi massa katalis 40 mg, karena katalis telah mencapai titik jenuh (Maharani *et al.* 2022).



Gambar 8. Grafik Persen Degradasi Metilen Biru Variasi Massa ZnO

Hasil Uji Fotokatalitik Variasi Lama Waktu Pemaparan

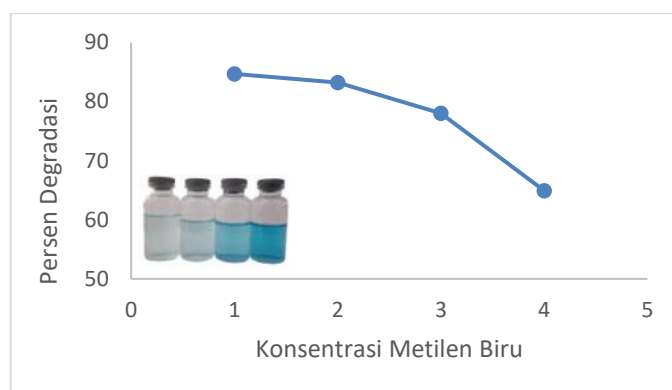
Berdasarkan Gambar 6 menunjukkan nilai persen degradasi menggunakan variasi lama pemaparan di atas sinar uv dalam proses fotokatalis yaitu 20, 40, 60, 80 menit secara berturut-turut adalah 86,58% ; 88,79% ; 91,46% ; dan 91,46%. Didapatkan waktu maksimum untuk medegradasi metilen biru yaitu 80 menit. Berdasarkan hasil grafik yang didapat pada penelitian ini dilihat bahwa laju grafik metilen biru meningkat seiring dengan semakin lamanya waktu pemaparan di atas sinar UV. Semakin lama waktu iradiasi dengan sinar UV, semakin banyak eksitasi elektron yang terjadi dari pita valensi ke pita konduksi akibat peningkatan energi yang diperoleh. Hal ini mengakibatkan terbentuknya lebih banyak radikal hidroksil dan anion superoksida, yang berperan dalam memutuskan ikatan pada metilen biru, sehingga proses degradasi menjadi lebih optimal. (Maharani *et al.* 2022). Dalam pengujian variasi lama pemaparan sinar UV tidak adanya waktu optimum dikarenakan dari berbagai penelitian mencoba melakukan fotokatalis hingga diwaktu 180 menit masih dapat terjadi proses fotokatalisnya, hal ini sesuai dengan penelitian oleh Osuntokun *et al.* (2019).



Gambar 9. Grafik Persen Degradasi Metilen Biru Variasi Lama Waktu Paparan

Hasil Uji Fotokatalitik Variasi Konsentrasi

Berdasarkan Gambar 7 menunjukkan nilai persen degradasi menggunakan variasi konsentrasi 5, 10, 15, 20 ppm secara berturut-turut menurun yaitu 84,69% ; 83,24% ; 78% ; dan 64,93%. Didapatkan waktu maksimum untuk medegradasi metilen biru yaitu 5 ppm. Hal ini disebabkan karena peningkatan jumlah molekul metilen biru pada konsentrasi tinggi dapat meningkatkan kompetisi antar molekul untuk memutuskan ikatan, sehingga mempersulit proses degradasi. Selain itu, cahaya dari sinar tampak juga akan terpengaruh oleh peningkatan konsentrasi metilen biru yaitu semakin tinggi konsentrasi, semakin sedikit sinar yang mencapai katalis ZnO. Akibatnya, energi foton yang diterima juga berkurang, sehingga eksitasi elektron dari pita valensi ke pita konduksi menjadi lebih kecil. Ini mengakibatkan produksi radikal hidroksil ($\text{OH}\cdot$) yang juga berkurang, sehingga hanya sebagian kecil metilen biru yang dapat dioksidasi. Hal ini disebabkan oleh kemampuan fotokatalitik ZnO yang terus berlanjut mengalami reaksi untuk menghasilkan radikal hidroksida dan superoksida selama mendapatkan energi dari sumber cahaya. (Maharani *et al.* 2022).



Gambar 10. Grafik Persen Degradasi Metilen Biru Variasi Konsentrasi Metilen Biru

Simpulan

Sintesis hijau nanopartikel ZnO menggunakan ekstrak daun belimbing wuluh berhasil dilakukan dengan berbagai variasi massa ekstrak. Hasil karakterisasi kimia menunjukkan adanya gugus fungsi sehingga teridentifikasi adanya senyawa metabolit dari ekstrak daun belimbing wuluh yang ditambahkan sebagai bioreduktor dan *capping agent*. Sedangkan hasil karakterisasi fisika berupa ukuran kristal nanopartikel ZnO dari berbagai variasi sebesar 16 hingga 25 nm. Berdasarkan data JCPDS no: 36-1451, pola difraksi nanopartikel ZnO yang diperoleh teridentifikasi membentuk struktur wurtzit heksagonal. Sedangkan untuk ukuran partikel ZnO menurut hasil data PSA sebesar 7,43 nm. Hasil pengujian fotokatalitik nanopartikel ZnO meggunakan ekstrak daun belimbing wuluh untuk variasi massa katalis dihasilkan massa maksimum yaitu 30 mg yang berhasil terdegradasi sebesar 82,61%. Sedangkan untuk variasi waktu lama paparan diatas sinar UV didapatkan waktu maksimum dimenit 80 yang berhasil melakukan degradasi metilen biru sebesar 91,46%. Sedangkan untuk variasi konsentrasi metilen biru didapatkan konsentrasi maksimum sebesar 5 ppm dengan persen degradasi hingga 84,69%.

Ucapan Terima Kasih

Ucapan terima kasih kepada Universitas Negeri Surabaya, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam atas dukungan dan motivasi yang diberikan, serta berbagai pihak yang telah membantu proses penyelesaian artikel ini sehingga dapat menyelesaikannya dengan baik.

Daftar Referensi

- Arumugam, M., Manikandan, D. B., Dhandapani, E., Sridhar, A., Balakrishnan, Markandan, M., Ramasamy, T. 2021. Green Synthesis Of Zinc Oxide Nanoparticles (ZnO NPs) Using *Syzygium Cumini*: Potential Multifaceted Applications On Antioxidants, Cytotoxic And As Nanonutrient For The Growth Of Sesamum Indicum. *Environmental Technology & Innovation*, 23, 1-16. doi:10.1016/j.eti.2021.101653
- Chelliah, P., Gupta, J. K., Wabaidur, S. M., Siddiqui, M. R., Lee, S. F., Lai, W. C. 2023. Article UV-Light-Driven Photocatalytic Dye Degradation and Antibacterial Potentials of Biosynthesized SiO₂ Nanoparticles. *Water MDPI*, 15(16), 1-18. doi: doi.org/10.3390/w15162973
- Devatha, C. P., Thalla, K. 2018. Green Synthesis of Nanomaterials. *Synthesis of Inorganic Nanomaterials*. doi:10.1016/B978-0-08-101975-7.00007-5
- Hikmah, M., Wahyuni, N. 2023. Sintesis Fotokatalis TiO₂ untuk Degradasi Zat Warna Sintetis Metilen Biru dengan Bantuan Sinar Tampak. *Jurnal Teknologi Lingkungan Lahan Basah*, 11(3), 878-887. doi:10.26418/jtlb.v11i3.70903
- Jia, P., Tan, H., Liu, K., Gao, W. 2018. Synthesis, Characterization And Photocatalytic Property Of Novel ZnO/Bonechar Composite. *Materials Research Bulletin*, 102 (11), 45-50. doi:10.1016/j.materresbull.2018.02.018
- Maharani, H. AR., Hadisatoso, E. P., Amalia, V. 2022. Sintesis dan Karakterisasi Hybrid-Biocomposite ZnO/Kitosan untuk Aplikasi Penanganan Metilen Biru Secara Fotokatalisis. *Gunung Djati Conference Series*, Vol 7, 120-128.
- Melysa. Abrar. Syarif, M. 2017. Green Synthesis Dan Karakterisasi Fotokatalitik Nanopartikel ZnO. *Jurnal e-Proceeding of Engineering*, 4 (1), 681-688.
- Mulyadi. 2023. Sintesis ZnO Terdoping Cu Dengan Capping Agent asam Sitrat Menggunakan Metode Hidrotermal Untuk Fotodegradasi Zat Warna Metilen Biru. *Skripsi : Instituit Teknologi Sumatera*.
- Nizamuddin, S., Hymavathi, A., Yaku, G., Kumar, U. U. 2022. Green Synthesis And Characterization Of ZnO Nanoparticles-A Novel Approach Using Carica Papaya Leaf Extract. *Materials Today: Proceedings*, 62, 6854-6856. doi:10.1016/j.matpr.2022.05.053
- Novarini, E., Wahyudi, T. 2011. Sintesis Nanopartikel Seng Oksida (ZnO) Menggunakan Surfaktan Sebagai Stabilisator dan Aplikasinya Pada Pembuatan Tekstil Anti Bakteri. *Arena Tekstil*, 26(2), 81-87.
- Nurbayasari, R., Saridewi, N., Shofwatunnisa. 2017. Biosintesis dan Karakterisasi Nanopartikel ZnO dengan Ekstrak Rumpun Laut Hijau *Caulerpa sp.* *Jurnal Perikanan*, 19 (1), 17-28.
- Osuntokun, J., Onwudiwe, D. C., Ebenso, E. E. 2019. Green Synthesis of ZnO Nanoparticles Using *Aqueous Brassica Oleracea L. Var. italic* And Photocatalytic Activity. *Green Chemistry Letters And Reviews*, 12(4), 444-457.
- Prasetyaningtyas, T., Prasetya, A. T., Widiarti, N. 2020. Sintesis Nanopartikel Perak Termodifikasi Kitosan dengan Bioreduktor Ekstrak Daun Kemangi (*Ocimum basilicum L.*) dan Uji Aktivitasnya sebagai Antibakteri. *Indonesian Journal of Chemical Science : Universitas Negeri Semarang*.
- Prasetiowati, A. L., Prasetya, A. T., Wardani, S. 2018. Sintesis Naopartikel Perak dengan Bioreduktor Ekstrak Daun Belimbing Wuluh (*Averrhoa bilimbi L.*) sebagai Antibakteri. *Indonesian Journal of Chemical Science : Universitas Negeri Semarang*, 7(2), 160-166.

- Raganata, T. C., Aritonang, H., Suryanto., E. 2019. Sintesis Fotokatalis Nanopartikel ZnO Untuk Mendegradasi Zat Warna Methylene Blue. *Jurnal Chem. Prog*, 12(2), 54-58.
- Rahman , F., Patwary, Md. A. M., Siddique, Md. A.B., Bashar, M. S., Haque, Md. A., Akter, B., Rashia, R., Haque, Md. A., Uddin, A. K M. R. 2022. Green Synthesis Of ZnO Nanoparticles Using *Cocos Nucifera* Leaf Extract: Characterization, Antimicrobial, Antioxidant, And Photocatalytic Activity. *Jurnal of Bangladesh*, 1-25. [doi:10.1101/2022.10.27.514023](https://doi.org/10.1101/2022.10.27.514023)
- Soto-Robles, C. A., Nava, O. J., Vilchis-Nestor, A. R., Castro-Beltran, A., Gomez-Gutierrez, C. M., Lugo-Medina, E., Olivas, A., Luque., P. A. 2017. *Journal of Materials Science: Materials in Electronic*. [doi:10.1007/s10854-017-8305-4](https://doi.org/10.1007/s10854-017-8305-4)
- Wijayanti, T. R. A., Safitri, R. 2018. Uji Aktivitas Antibakteri Ekstrak Daun Belimbing Wuluh (*Averrhoa Bilimbi Linn*) Terhadap Pertumbuhan Bakteri *Staphylococcus Aureus* Penyebab Infeksi Nifas. *Jurnal Ilmiah Ilmu Kesehatan*, 6(3), 277-285.
- Zeghoud, S., Hemmami, H., Seghir, B. B., Amor, I. B., Kouadri, I., Rebiai, A., Messaoudi, M., Ahmed, S., Pohl, p., Gandara, J. S. 2022. A Review On Biogenic Green Synthesis Of ZnO Nanoparticles By Plant Biomass And Their Applications. *Journal of Materials Today Communications*, 33 (7), 1-1. [doi:10.1016/j.mtcomm.2022.104747](https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2022.104747)