



AKTIVITAS FOTOKATALITIK CuO/ZnO PADA REAKSI OKSIDASI FENOL

Siti Barokah*) dan Nuni Widiarti

Jurusan Kimia FMIPA Universitas Negeri Semarang
Gedung D6 Kampus Sekaran Gunungpati Telp. (024)8508112 Semarang 50229

Info Artikel

Sejarah Artikel:
Diterima April 2015
Disetujui Mei 2015
Dipublikasikan Agustus 2015

Kata kunci:
oksidasi fenol
ZnO
CuO/ZnO
metanol

Abstrak

Telah dilakukan penelitian reaksi oksidasi fenol dengan oksidan H_2O_2 menggunakan katalis CuO/ZnO. ZnO disintesis dengan metode kopresipitasi, dilanjutkan proses impregnasi ZnO dengan prekursor $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ menghasilkan katalis CuO/ZnO. Katalis ZnO dan CuO/ZnO hasil sintesis dikarakterisasi dengan menggunakan XRD, DR-UV, dan aktivitas katalitiknya diuji pada reaksi oksidasi fenol. Hasil karakterisasi dengan difraksi sinar-X menunjukkan bahwa katalis ZnO hasil sintesis berstruktur *wurtzite* dan keseluruhan katalis hasil sintesis berukuran nano. Karakterisasi dengan DR-UV menunjukkan bahwa energi *gap* menurun seiring dengan semakin meningkatnya konsentrasi Cu yang ditambahkan pada ZnO. Kondisi optimum reaksi oksidasi fenol dengan katalis 50% CuO/ZnO dan oksidan H_2O_2 pada variasi waktu 1 sampai 5 jam, teramati pada saat reaksi berlangsung 2 jam, dengan pelarut metanol. Fenol yang terdegradasi sebesar 0,6903 mmol, konversi 6,48 % dan selektivitas terhadap hidroquinon 44,49%. Sedangkan pada katalis XCuO/ZnO konversi fenol meningkat dengan naiknya *loading* CuO 10% hingga 50%, dan menurun kembali pada CuO 70%.

Abstract

Oxidation of phenol with H_2O_2 as oxidant by use of CuO/ZnO catalysts has been studied. ZnO synthesized by coprecipitation method, followed by the impregnation of ZnO precursor $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ produce catalysts CuO/ZnO. Catalysts of ZnO and CuO/ZnO synthesis results were characterized by using XRD, DR-UV, and the catalytic activity was tested in the oxidation reaction of phenol. The results of characterization by X-ray diffraction showed that the catalyst synthesized ZnO have an *wurtzite* structure and all of the catalysts synthesized have an structure nano-sized catalysts. Characterization of the DR-UV indicate that the energy gap decreases with increasing concentration of Cu is added to ZnO. The optimum conditions of catalyst oxidation reaction of phenol with 50% CuO/ZnO and oxidant H_2O_2 at 1 hour variation to 5 hours, observed when the reaction lasted 2 hours, methanol as solvent. Phenol is degraded by 0.6903 mmol, 6.48% conversion and selectivity to hydroquinone 44.49%. While the catalyst XCuO/ZnO phenol conversion increases with increasing CuO loading 10% to 50% and decreased again to 70% CuO.

Pendahuluan

Hidroquinon merupakan senyawa yang bermanfaat dalam dunia industri seperti bidang fotografi, sinar X di rumah sakit, antioksidan dalam industri karet, penstabil monomer, penstabil cat, bahan bakar, sintesis organik dan bahan parfum. Sintesis senyawa hidroquinon pada umumnya dilakukan dengan reaksi oksidasi fenol (Endahroyani, 2009).

Metode yang sedang dikembangkan untuk oksidasi fenol adalah metode fotokatalitik. Oksidasi fotokatalitik merupakan metode oksidasi fenol dengan adanya oksidator dan katalis dibantu dengan pemaparan sinar UV. Zhang dan Lian (2009) telah melakukan oksidasi fenol dengan menggunakan katalis TiO₂ nanokristalin yang menghasilkan selektivitas terhadap hidroquinon sebesar 50%. Oksidator yang sering digunakan pada reaksi fotokatalitik adalah hidrogen peroksida (H₂O₂). Menurut Clerici (2001), H₂O₂ bersifat stabil, memiliki kandungan oksigen aktif lebih tinggi, sehingga sesuai digunakan sebagai oksidator dalam penelitian oksidasi fenol.

Oksidasi fotokatalitik fenol dengan CuO/ZnO bertujuan untuk mengoksidasi fenol menjadi hidroquinon dan katekol dengan mendistribusikan logam aktif pada permukaan semikonduktor dengan cara yang paling efisien sehingga dapat diperoleh luas permukaan yang besar dan aktivitas yang maksimal. Sebagai katalis aktif, ZnO mempunyai aktivitas yang cukup tinggi. Dari beberapa penelitian yang telah dilaporkan, Cu baik sebagai ion logam maupun sebagai oksida logam mempunyai peran sebagai sisi aktif pada oksidasi fenol dikombinasikan dengan ZnO untuk meningkatkan aktivitas katalitik ZnO.

Metode Penelitian

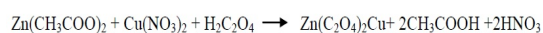
Peralatan yang digunakan dalam penelitian ini antara lain lampu UV, instrument *X-Ray Diffraction* (XRD), DR-UV dan Kromatografi Gas. Bahan-bahan yang diperlukan dalam penelitian ini adalah seng (II) asetat dihidrat, tembaga (II) nitrat, asam oksalat dihidrat, aquades, NaOH, metanol, aseton, fenol, hidroquinon, nitro benzena dan hidrogen peroksida dengan *grade pro analyst* buatan *Merck*.

Katalis ZnO disintesis berdasarkan metode kopresipitasi yang dilakukan oleh Muslimin (2009) dan Mukhtar *et al.*, (2012). Pencampuran dilakukan dengan cara menambahkan larutan asam oksalat secara perlahan ke dalam larutan zink sambil diaduk dengan *magnetic stirrer*.

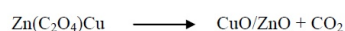
Campuran diaduk selama 12 jam, pH larutan dijaga 6,2-6,4 dengan penambahan larutan NaOH. Endapan yang diperoleh kemudian disaring dan dicuci dengan air dan aseton. Padatan yang diperoleh dikeringkan pada 100-120°C selama 30 menit dan dikalsinasi pada 450°C selama 5 jam. Sedangkan sintesis CuO/ZnO dilakukan dengan metode impregnasi, yaitu dengan memasukkan padatan ZnO ke dalam larutan Cu-asetat. Padatan yang diperoleh selanjutnya dikarakterisasi menggunakan XRD dan DR-UV. Kemudian dilakukan uji aktivitas fotokatalitik katalis CuO/ZnO terhadap reaksi oksidasi fenol dengan variasi waktu reaksi dan variasi katalis.

Hasil dan Pembahasan

ZnO disintesis menurut prosedur yang telah dilakukan oleh Muslimin (2009) dan Mukhtar *et al.*, (2012) dengan metode kopresipitasi. Pada penelitian ini digunakan asam organik yaitu asam oksalat sebagai agen pengendap. Kelebihan penggunaan asam oksalat sebagai agen pengendap adalah hasil pengendapan yang diperoleh lebih murni dan tidak menghasilkan senyawa yang dapat meracuni semikonduktor ketika kalsinasi (Muslimin, 2009). Pada proses kalsinasi, asam oksalat terdekomposisi menjadi H₂O dan CO₂ sehingga tidak meninggalkan pengotor dalam ZnO dan CuO/ZnO. Reaksi yang terjadi pada saat pembentukan garam oksalat (Muslimin, 2009) adalah:

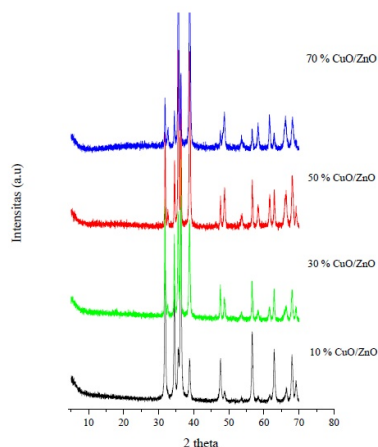


Padatan CuO/ZnO diperoleh melalui metode impregnasi dari Cu (NO₃)₂.3H₂O sebagai prekursor dari CuO. Pembentukan oksida (kalsinasi 450°C, 3 jam):



Padatan berwarna putih kebiruan yang diperoleh dari hasil impregnasi semakin pekat seiring dengan peningkatan jumlah *loading* tembaga. Kalsinasi padatan dilakukan pada suhu 450°C selama 3 jam untuk menghilangkan *template* organik, dekomposisi Cu(NO₃)₂.3H₂O menjadi CuO, dan untuk pembentukan struktur yang kuat pada katalis (Widiarti, 2011). Padatan CuO/ZnO hasil kalsinasi merupakan padatan yang berwarna hitam, warna tersebut dominan dari warna tembaga oksida. Semakin banyak *loading* CuO pada katalis ZnO warna hitam semakin pekat.

Karakterisasi XRD digunakan untuk mencari informasi mengenai kristalinitas. Puncak-puncak difraksi sinar-X direkam dengan range sekitar $2\theta=30-70^\circ$. Pola difraksi sinar-X untuk XCuO/ZnO (10, 30, 50, dan 70%) mempunyai pola difraksi yang serupa, seperti disajikan pada Gambar 1.



Gambar 1. Difraktogram sinar-X CuO/ZnO 10, 30, 50 dan 70%

Pola difraksi XCuO/ZnO hasil sintesis mempunyai puncak yang tinggi di sekitar $2\theta=31,8; 34,45; 36,32; 47,62; \text{ dan } 56,63$. Serupa dengan XCuO/ZnO, ZnO juga mempunyai puncak difraksi tunggal pada daerah $2\theta = 31-57$ (Yulianti, *et al.*; 2011) yang mengindikasikan bahwa bentuk simetri dari ZnO hasil sintesis adalah struktur *wurtzite* dari kristal ZnO fase hexagonal (JCPDS no. 80-0075).

Ukuran kristal XCuO/ZnO dihitung dari pola XRD dengan menggunakan rumus *Debye-Scherrer* untuk puncak XRD di sekitar $2\theta=31,8-69,1$. Berdasarkan perhitungan tersebut diperoleh ukuran partikel XCuO/ZnO sintesis seperti disajikan dalam Tabel 1.

Tabel 1. Ukuran partikel semikonduktor ZnO, XCuO/ZnO dari analisis XRD

Semikonduktor	Ukuran partikel (nm)
10 % CuO/ZnO	6,55
30 % CuO/ZnO	8,96
50 % CuO/ZnO	9,18
70 % CuO/ZnO	8,76

Puncak difraksi CuO kristalin hasil kalsinasi prekursor $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ pada suhu 550°C selama 5 jam terdapat pada $2\theta=35,4$ dan $38,6$ dengan *indeks Miller* (hkl) 111 (Widiarti, 2011). Puncak difraksi CuO serupa juga diperoleh dari hasil kalsinasi prekursor $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (Mukhtar *et al.*, 2012) dan juga prekursor $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ (Saravanan *et al.*, 2013). Pola difraksi sinar-X dari XCuO/ZnO pada Gambar 1. menunjukkan pola difraksi gabungan antara

CuO dan katalis ZnO. Puncak difraksi CuO kristalin ditunjukkan oleh puncak difraksi pada $2\theta=35,4$ dan $38,6$ sudah terlihat pada 10% CuO/ZnO. Banyaknya *loading* CuO pada ZnO tidak mempengaruhi struktur ZnO, akan tetapi berpengaruh terhadap kristalinitas ZnO yang semakin turun secara signifikan seiring dengan peningkatan jumlah CuO (Widiarti; 2011).

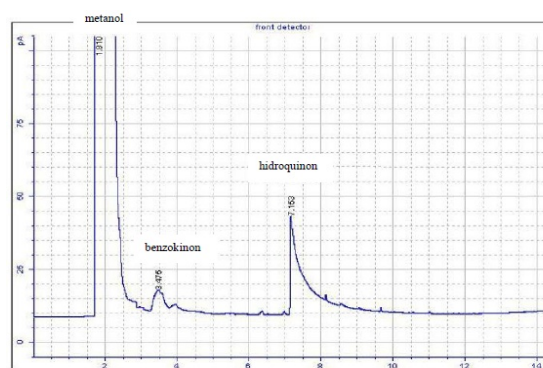
Karakterisasi dengan DR-UV dilakukan untuk mengetahui energi *gap* pada semikonduktor yang telah disintesis. Harga energi *gap* pada semikonduktor sangat penting karena akan berpengaruh terhadap kinerja semikonduktor dalam mengalirkan elektron dan *hole*. Pada semikonduktor ZnO dan XCuO/ZnO (10, 30, 50 dan 70%) yang telah disintesis diperoleh energi *gap* seperti yang disajikan pada Tabel 2.

Tabel 2. Energi *gap* ZnO, XCuO/ZnO (10, 30, 50 dan 70%) hasil karakterisasi DR-UV

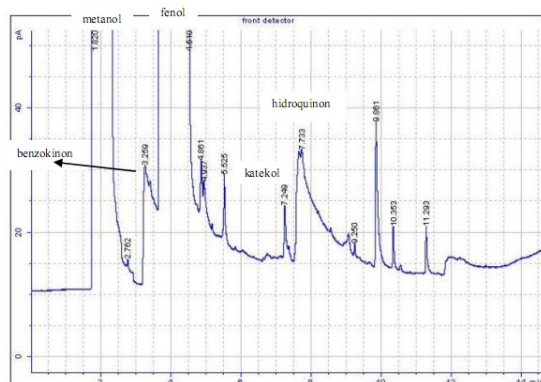
Semikonduktor	EnergiGap
ZnO	3,25 eV
10 % CuO/ZnO	3,17 eV
30 % CuO/ZnO	1,46 eV
50 % CuO/ZnO	1,45 eV
70 % CuO/ZnO	1,37 eV

Pada penelitian ini diperoleh hasil *band gap* semakin menurun. Hasil ini sesuai dengan penelitian Mukhtar, *et al.* (2012) yang menyatakan bahwa *band gap* menurun seiring dengan semakin meningkatnya konsentrasi Cu yang ditambahkan.

Seluruh katalis ZnO dan XCuO/ZnO (10, 30, 50 dan 70%) selanjutnya diuji aktivitas katalitiknya pada reaksi oksidasi fenol dengan menggunakan oksidan H_2O_2 . Produk hasil reaksi oksidasi fenol kemudian dianalisis menggunakan kromatografi gas dengan membandingkan kromatogram hasil reaksi dengan kromatogram standar hidroquinon. Kromatogram yang dihasilkan seperti disajikan pada Gambar 2 dan Gambar 3.



Gambar 2. Kromatogram standar hidroquinon



Gambar 3. Kromatogram hasil reaksi oksidasi fenol dengan katalis 50% CuO/ZnO dan waktu reaksi 2 jam

Pola kromatogram pada Gambar 3. menunjukkan pada saat reaksi oksidasi fenol berlangsung 2 jam muncul beberapa puncak diantaranya puncak pada waktu retensi (t_R) = 1,820; 4,510; 3,259; 7,249; dan 7, 733 menit. Berdasarkan hasil pola kromatogram standar dan penelitian Endahroyani (2009), maka dimungkinkan bahwa puncak pada t_R = 1,820 menit merupakan puncak dari pelarut metanol, sedangkan puncak pada t_R = 4,510 menit merupakan puncak dari reaktan fenol. Puncak pada t_R = 3,259 adalah benzokinin, t_R = 7,249 adalah puncak katekol dan t_R = 7,733 adalah puncak hidroquinon, sedangkan puncak-puncak lain yang muncul dimungkinkan merupakan produk samping dari reaksi oksidasi fenol.

Berdasarkan hasil kromatogram dengan variasi waktu reaksi oksidasi fenol 1, 2, 3, 4, dan 5 jam yang paling optimum adalah waktu reaksi 2 jam. Tabel 3. menunjukkan aktivitas katalitik 50% CuO/ZnO pada waktu reaksi 1 sampai 5 jam reaksi. Reaksi oksidasi fenol dengan katalis 50% CuO/ZnO mulai menghasilkan produk reaksi (hidroquinon dan katekol) setelah reaksi berjalan 2 jam.

Tabel 3. Hasil reaksi oksidasi fenol dengan katalis 50% CuO/ZnO, oksidan H_2O_2 dengan variasi waktu reaksi menggunakan pelarut metanol

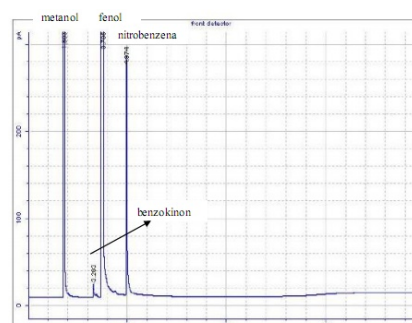
waktu reaksi (jam)	mol fenol awal (10^{-2})	mol fenol akhir (10^{-4})	Konversi (%)	Selektivitas (%)
1	1,063	6,0321	6,0321	0
2	1,064	6,9036	6,4883	44,49
3	1,063	6,4038	6,0242	0,03
4	1,064	6,8443	6,4323	5,14
5	1,064	6,7818	6,3738	0,80

Tabel 3. menunjukkan jumlah fenol yang terdegradasi meningkat pada waktu reaksi 2 jam begitu pula dengan konversi fenol dan selektivitasnya yaitu sebesar 6,48 % dan 44,49 %, namun kenaikan jumlah fenol yang terdegradasi dan konversinya setelah reaksi

berjalan lebih dari 2 jam adalah kecil. Hal ini menunjukkan reaksi oksidasi fenol efektif pada saat reaksi berlangsung 2 jam. Namun semakin lama waktu reaksi, konversi fenol turun yang diikuti oleh turunnya selektivitas terhadap hidroquinon. Hal ini terjadi karena terbentuknya produk samping yang ditandai dengan banyaknya puncak-puncak kromatogram lain yang muncul. Hasil ini diperkuat oleh penelitian Widiarti (2011) yang menunjukkan bahwa bertambahnya waktu akan menurunkan aktivitas katalitiknya.

Reaksi oksidasi fenol juga dilakukan pada katalis XCuO/ZnO (10, 30, 50 dan 70%). Hasil yang diperoleh pada katalis XCuO/ZnO tidak terbentuk produk hidroquinon akan tetapi hanya berhasil mendegradasi fenol. Tidak terbentuknya produk reaksi pada XCuO/ZnO dimungkinkan karena lemahnya kemampuan adsorpsi oksidan H_2O_2 pada permukaan katalis. Oksidan H_2O_2 kurang teradsorpsi pada permukaan katalis dan spesies aktif Cu dan Zn yang berperan dalam konversi fenol membentuk produk hidroquinon dan katekol. Adsorpsi oksidan H_2O_2 pada permukaan katalis ini merupakan kunci pembentukan produk dalam reaksi oksidasi fenol (Wilkenhoner, *et al.*; 2001).

Kromatogram hasil analisis kromatografi gas tidak menunjukkan puncak-puncak produk seperti hidroquinon tetapi muncul puncak lain yaitu benzoquinon seperti disajikan pada Gambar 4.



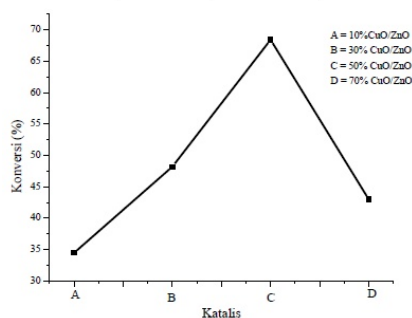
Gambar 4. kromatogram hasil reaksi oksidasi fenol variasi katalis (50% CuO/ZnO)

Hal ini dimungkinkan karena waktu penyimpanan sampel sebelum dianalisis dengan kromatografi gas terlalu lama sehingga fenol teroksidasi lanjut dimana benzoquinon dan katekol berubah menjadi tar ditandai dengan warna larutan coklat kehitaman, dan hidroquinon berubah menjadi Benzoquinon.

Konversi fenol hasil reaksi oksidasi fenol dengan oksidan H_2O_2 dapat dilihat pada Tabel 4. dan Gambar 5.

Tabel 4. Hasil reaksi oksidasi fenol dengan variasi katalis

Katalis	Fenol awal (10^{-3})	Fenol akhir (10^{-4})	Konversi (%)
ZnO	1,062	5,079	53,2877
CuO	1,064	5,154	84,3882
10% CuO/ZnO	1,063	5,432	34,4686
30% CuO/ZnO	1,064	5,675	48,2036
50% CuO/ZnO	1,064	5,316	68,4466
70% CuO/ZnO	1,063	5,028	43,0007

**Gambar 5.** Konversi terhadap fenol, hasil uji aktivitas katalitik XCuO/ZnO (10, 30, 50 dan 70%)

Tabel 4. menunjukkan konversi fenol meningkat tajam pada katalis ZnO diikuti CuO, namun menurun untuk katalis XCuO/ZnO. Hal ini menunjukkan bahwa CuO sendiri sudah cukup efektif untuk mendegradasi fenol dibandingkan dengan CuO yang diimpregnasi pada ZnO dengan rasio XCuO/ZnO (10, 30, 50 dan 70 %).

Pada Gambar 5. diketahui bahwa pada katalis XCuO/ZnO konversi fenol meningkat dengan naiknya loading CuO 10% hingga 50% dan menurun kembali pada CuO 70%. Namun demikian gabungan CuO/ZnO justru menurunkan aktivitas katalitik CuO dan ZnO. Penurunan aktifitas ini dapat terjadi akibat adanya pemblokiran pori-pori ZnO oleh oksida logam CuO, sehingga sisi aktif katalis menjadi tertutupi dan menghambat adsorpsi oksidan H_2O_2 ke dalam sisi aktif katalis. Hal ini diper-

kuat oleh penelitian Widiarti (2011) yang menunjukkan semakin meningkatnya CuO pada TS-1 untuk reaksi hidroksilasi benzena menghasilkan konversi dan selektivitas terhadap fenol semakin kecil.

Simpulan

Dengan melihat hasil reaksi oksidasi fenol menggunakan katalis ZnO, CuO, dan XCuO/ZnO dengan oksidan H_2O_2 menunjukkan bahwa katalis CuO mempunyai aktivitas katalitik katalis lebih tinggi dibanding ZnO dan XCuO/ZnO.

Daftar Pustaka

- Clerici, M.G. 2001. Aromatic Ring Hydroxilation Oxidation, in: Sheldon, R.A., Bekkum, H.V. (Eds.), "Fine Chemicals Through Heterogeneous Catalysis", Willey-VCH, Weinheim, hal. 538-549, Federal Republic of Germany
- Endahroyani, C. 2009. Uji Aktivitas Katalis $Fe_2O_3/TS-1$ pada Reaksi Hidroksilasi Fenol. Tesis. Jurusan Kimia FMIPA Institut Teknologi Sepuluh Nopember: Surabaya
- Mukhtar M., Lusitra, dan Rosari. 2012. Co-Precipitation Synthesis and Characterization of Nanocrystalline Zinc Oxide Particles Doped with Cu^{2+} Ions. *Materials Sciences and Application*. 3: 543-551
- Muslimin. 2009. Sintesis Nanosized CuO/ZnO dan Pemanfaatannya sebagai sumber energi alternatif Solar Cell. Skripsi, Jurusan Kimia FMIPA Universitas Negeri Semarang
- Saravanan R., S. Karthikeyan, V.K. Gupta, G. Sekaran, V. Narayanan, A. Stephen. 2013. Enhanced photocatalytic activity of ZnO/CuO nanocomposite for the degradation of textile dye on visible light illumination. *Materials Science and Engineering C*, 33: 91-98
- Widiarti, N. 2011, *Aktivitas Katalitik CuO/TS-1 pada Reaksi Hidroksilasi Benzene*. Tesis. Jurusan Kimia FMIPA Institut Teknologi Sepuluh Nopember: Surabaya