

# INTESIS ZrO<sub>2</sub> NANOTUBE MENGGUNAKAN METODE ANODIC OXIDATION UNTUK MENGURANGI LIMBAH LOGAM BERAT DALAM KEADAAN PENYINARAN KONSTAN

## (SYNTHESIS OF ZrO<sub>2</sub> NANOTUBE BY ANODIZATION FOR HEAVY METAL REMOVAL UNDER CONSTANT LIGHT IRRADIATION)

Fathi Ibrahim<sup>1</sup>, Abrar<sup>2</sup>, Monna Rozana<sup>3</sup>

<sup>1,2</sup>Prodi S1 Teknik Fisika, Fakultas Teknik Elektro, Universitas Telkom <sup>3</sup>Loka Penelitian Teknologi Bersih, LIPI Bandung

<sup>1</sup>fathiibrahim@telkomuniversity.ac.id

<sup>2</sup>abrarselah@telkomuniversity.ac.id <sup>3</sup>narozana2019@gmail.com

---

### Abstrak

ZrO<sub>2</sub> nanotube yang disintesis menggunakan metode *anodic oxidation* dapat digunakan sebagai solusi untuk menanggulangi limbah logam berat yang berbahaya bagi lingkungan dan tubuh manusia tanpa menghasilkan zat sekunder. Pada metode *anodic oxidation*, plat zirkonium dipasang sebagai anoda dan batang platinum sebagai katoda di dalam elektrolit yang terdiri dari H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, NH<sub>4</sub>F, dan ethylene glycol pada tegangan 60 V selama 60 menit. Pengujian pengurangan logam berat (chromium) dilakukan dalam keadaan penyinaran konstan cahaya matahari dengan tambahan H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> sebagai *hole scavenger*. Setelah diuji, dilakukan karakterisasi menggunakan metode *colorimetric* untuk mengetahui penurunan konsentrasi logam berat Cr (VI) terhadap waktu. Hasil yang telah didapat kemudian dibandingkan dan dianalisis melalui jurnal internasional yang membahas tentang pengaruh penyinaran konstan dan penambahan *hole scavenger* terhadap performa ZrO<sub>2</sub> nanotube dalam mengurangi limbah logam berat. Melalui studi literatur ini dapat diketahui bahwa ZrO<sub>2</sub> dapat digunakan sebagai adsorban untuk mengurangi konsentrasi Cr (VI) pada air dan performanya dapat ditingkatkan dengan menggunakan *hole scavenger* serta penyinaran konstan menggunakan cahaya matahari.

**Kata kunci:** ZrO<sub>2</sub>, Nanotube, *Anodic oxidation*, Adsorpsi, Pengurangan Logam Berat

---

### Abstract

ZrO<sub>2</sub> nanotubes synthesized using anodic oxidation method can be used as a solution to deal with heavy metal waste that is harmful to the environment and human body without producing secondary substances. In the anodic oxidation method, zirconium plates were installed as anodes and platinum rods as cathodes in an electrolyte consisting of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, NH<sub>4</sub>F, and ethylene glycol at a voltage of 60 V for 60 minutes. The heavy metal (chromium) reduction test was carried out under constant irradiation of sunlight with the addition of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> as a hole scavenger. After being tested, characterization was carried out using the colorimetric method to determine the decrease in the concentration of heavy metal Cr (VI) with time. The results obtained were then compared and analyzed through international journals that discussed the effect of constant irradiation and the addition of hole scavengers on the performance of ZrO<sub>2</sub> nanotubes in reducing heavy metal waste. Through this literature study, it can be seen that ZrO<sub>2</sub> can be used as an adsorbent to reduce the concentration of Cr (VI) in the air and its performance can be improved by using hole scavengers and constant irradiation using sunlight.

**Keywords:** ZrO<sub>2</sub>, Nanotube, *Anodic oxidation*, Adsorption, Heavy Metal Removal

---

### 1. Pendahuluan

Banyak upaya untuk menangani limbah logam berat yang sudah dilakukan hingga saat ini. Cara konvensional dalam menghilangkan limbah ini yaitu dengan metode pengendapan bahan kimia, *ion exchange*, dan metode elektrokimia lainnya. Metode konvensional memiliki kekurangan yaitu dibutuhkannya energi yang besar, proses yang sulit, penghilangan yang tidak sempurna, dan yang lain sebagainya [1]. Adsorpsi adalah salah satu alternatif yang banyak digunakan untuk menghilangkan limbah logam berat juga dinilai lebih efektif dan efisien dalam menghilangkan kandungan logam berat dalam air. Metode adsorpsi menggunakan bahan yang mudah ditemukan di alam atau mudah diproduksi, termasuk di dalamnya material jenis *bioadsorbents*, *clays*, karbon teraktivasi, *zeolites*, dan *metal oxides*, sehingga biayanya relatif rendah dibandingkan dengan metode konvensional [2].

Dari berbagai macam metal oxide yang lainnya, zirconia ( $ZrO_2$ ) terbukti memiliki reaksi yang cepat untuk menghilangkan logam-logam berat yang terkandung dalam limbah air selama kita dapat menyesuaikan pH pada saat  $ZrO_2$  bekerja [3]. Proses ini akan semakin baik ketika  $ZrO_2$  berbentuk nanotube dikarenakan lebih besarnya luas permukaan pada  $ZrO_2$  dan banyaknya ion  $-OH$  pada permukaannya yang dapat membantu mempercepat proses reaksi [4]. Selain termasuk material yang dapat ditemukan dengan mudah di alam,  $ZrO_2$  bersifat tidak beracun dan tidak mencemari lingkungan sehingga dapat digunakan dengan aman [5]. Kelebihan dari  $ZrO_2$  tersebut yang membuatnya menjadi material yang cocok digunakan dalam proses adsorpsi.

$ZrO_2$  nanotube dapat disintesis dengan berbagai macam metode diantaranya adalah proses hidrotermal, sintesis biologi, *co-precipitation*, *solid state reaction*, *microwave synthesis*, metode sol-gel, dan yang lainnya [6]. Metode-metode tersebut memerlukan peralatan dan persiapan yang cukup sulit sehingga membutuhkan waktu yang lama serta perhatian lebih untuk mengontrol parameter yang dapat mempengaruhi hasil akhir dari sintesis nanotube  $ZrO_2$ . Metode sintesis nanotube  $ZrO_2$  yang saat ini sering digunakan adalah metode *anodic oxidation* dikarenakan prosesnya yang sederhana dan memiliki parameter yang dapat dikontrol dengan mudah. Meskipun dengan proses yang mudah, *anodic oxidation* terbukti sangat efektif dalam membuat nanotube  $ZrO_2$  yang baik, tersusun dengan rapi, seragam dan berurutan [7].

Selain jenis adsorban yang dapat mempengaruhi proses pengurangan logam berat dalam air, penambahan bahan sebagai *hole scavenger* seperti  $H_2O_2$  dan EDTA (*Ethylenediaminetetraacetic Acid*) juga dapat mempengaruhi cepat waktu pengurangan limbah berat hingga 100% [8]. Ketika sebuah metal oksida terkena cahaya maka proses fotokatalitik akan terjadi yang menyebabkan *photogenerated hole* dan *photogenerated electrons* terbentuk pada metal oksida sehingga dapat mempercepat proses pengurangan logam berat, kedua muatan ini tidak stabil dan cenderung melakukan rekombinasi dengan cepat ketika mengenai permukaan metal oksida. Untuk memperlama waktu rekombinasi antara *photogenerated hole* dan *photogenerated electron* maka diperlukan *hole scavenger* untuk menjaga agar kedua muatan tadi tidak langsung mengenai permukaan metal oksida tersebut dan memberi waktu agar proses reduksi secara fotokatalitik bisa terjadi dengan lebih sempurna [9].

Pada penelitian sebelumnya yang dilakukan oleh Sobhy M. Yakout dan Hisham S. Hassan membahas tentang kemampuan nanostruktur  $ZrO_2$  yang disintesis menggunakan metode sol-gel sebagai adsorban untuk menghilangkan limbah logam berat, membuktikan bahwa  $ZrO_2$  mampu menghilangkan logam berat berupa cesium dengan pH yang disesuaikan [3]. Kemampuan  $ZrO_2$  nanotube yang disintesis dengan metode *anodic oxidation* dalam mengurangi limbah logam berat sudah dilakukan pada penelitian-penelitian sebelumnya [20], dari penelitian itu banyak ditemukan cara-cara yang memungkinkan untuk menambah efektifitas dari  $ZrO_2$  nanotube. Penambahan *hole scavenger* telah terbukti dapat menambah efektifitas pada proses fotokatalitik yang dapat membantu proses adsorpsi dalam mengurangi limbah logam berat [21]. Pada penelitian ini diharapkan dapat mengetahui hubungan antara lama waktu penyinaran terhadap kinerja  $ZrO_2$ , pengaruh penambahan *hole scavenger* serta kelebihanannya jika disintesis menggunakan metode *anodic oxidation* sehingga didapatkan waktu efektif dari sebuah nanotube  $ZrO_2$  ketika ia digunakan sebagai adsorban pada keadaan penyinaran konstan.

Pada penelitian kali ini akan diberatkan ke studi literatur dengan harapan agar penelitian ini dapat digunakan sebagai landasan serta sarana mempermudah untuk melakukan penelitian tentang sintesis  $ZrO_2$  nanotube dengan metode *anodic oxidation* serta aplikasinya untuk mengurangi limbah logam berat berupa Cr (VI) dalam keadaan penyinaran konstan dan tambahan *hole scavenger*.

## 2. Material dan Metodologi

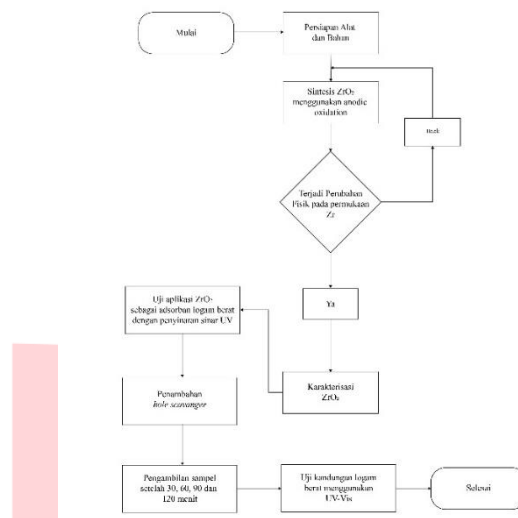
### 2.1 $ZrO_2$

Zirconium dioxide ( $ZrO_2$ ), atau kadang sering disebut sebagai  $ZrO_2$ , adalah oxide kristal putih dari zirconium. Sering ditemukan dalam bentuk kristal monoclinic di alam yang sering disebut juga sebagai mineral baddeleyite. Bentuk kristalnya akan berubah ketika suhunya diantara  $1170\text{ }^\circ\text{C}$  dan  $2370\text{ }^\circ\text{C}$  menjadi tetragonal dan menjadi cubic ketika suhunya diatas  $2370\text{ }^\circ\text{C}$ , sesuai dengan tren semakin tinggi suhunya maka semakin simetris bentuk kristalnya [10].

$ZrO_2$  memiliki karakteristik mekanik hampir sama dengan stainless steel dengan resistansi tekan 2000 MPa dan resistansi traksi hingga mencapai 900-1200 MPa [13].  $ZrO_2$  juga termasuk material yang ramah lingkungan sehingga salah satu aplikasinya adalah penggunaannya pada bidang kedokteran gigi sebagai salah satu bahan gigi palsu [11].

$ZrO_2$  yang berukuran nano dapat menjadi adsorban metal oksida yang baik karena memiliki banyak  $-OH$  di atas permukaannya dan memiliki area permukaan yang luas.  $ZrO_2$  berukuran nano memiliki kestabilan kimia dan memiliki affinitas sebagai adsorban terhadap logam-logam berat [4].

## 2.2 Metodologi



**Gambar 2.1** Diagram alir penelitian

Tahapan penelitian secara garis besar ditunjukkan pada diagram alir sebagai berikut:

Penelitian dimulai dengan mempersiapkan alat dan bahan terlebih dahulu kemudian mensintesis  $ZrO_2$  nanotube sesuai dengan langkah yang telah dijelaskan. Proses sintesis dilakukan hingga terjadi perubahan secara fisik dari lembaran  $Zr$  yang kita sintesis selama 1 jam. Setelah perubahan pada permukaan  $Zr$  telah teramati, langkah selanjutnya adalah karakterisasi untuk membuktikan bahwa  $ZrO_2$  nanotube telah terbentuk pada permukaan  $Zr$ . Uji aplikasi kemudian dilakukan setelah karakterisasi  $ZrO_2$  nanotube pada larutan chromium hexavalent pada kondisi penyinaran konstan dan penambahan *hole scavenger* dengan mengkondisikan agar pH larutan bernilai 2. Langkah terakhir adalah analisis serta membandingkan hasil dengan literatur yang ada.

## 3. Pembahasan

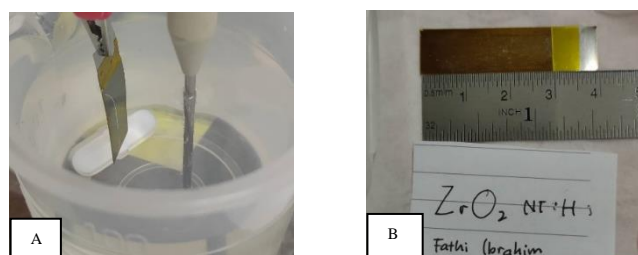
### 3.1 Sintesis $ZrO_2$ nanotube

Proses sintesis nanostruktur  $ZrO_2$  dilakukan dengan metode *anodic oxidation*. Lembaran  $Zr$  yang digunakan adalah lembaran dengan dimensi  $1 \times 4 \text{ cm}^2$  dengan total luas yang akan digunakan ditumbuhkan  $ZrO_2$  nanotube di atasnya seluas  $1 \times 3 \text{ cm}^2$  dan hanya pada satu sisi saja. Bagian  $Zr$  yang tidak digunakan pada lembaran  $Zr$  akan dilapisi oleh isolasi agar pada saat sintesis tidak ikut bereaksi dan membentuk lapisan  $ZrO_2$  yang dibutuhkan.

Lembaran  $Zr$  kemudian dimasukkan ke beaker kaca dan ditambahkan aseton hingga terendam sepenuhnya. Setelah itu lembaran  $Zr$  akan dilakukan *pre-cleaning* dengan menggunakan alat *ultrasonic cleaning* selama 15 menit, kemudian dilakukan hal serupa dengan mengganti aseton dengan etanol dan deionized water.

Elektrolit dibuat dengan mencampurkan 97 ml ethylene glycol dengan 0.3g ammonium fluoride menggunakan magnetic stirrer selama 60 menit. Setelah itu  $H_2O_2$  ditambahkan dan kembali diaduk selama 5 menit.

Setelah proses *pre-cleaning* lembaran  $Zr$  dan pembuatan elektrolit, sintesis dilakukan dengan menghubungkan lembaran  $Zr$  ke kutub positif sebagai anoda dan logam platina ke kutub negatif DC power supply sebagai katoda. Proses ini menggunakan tegangan seri sebesar 60 V selama 60 menit dan terjadi



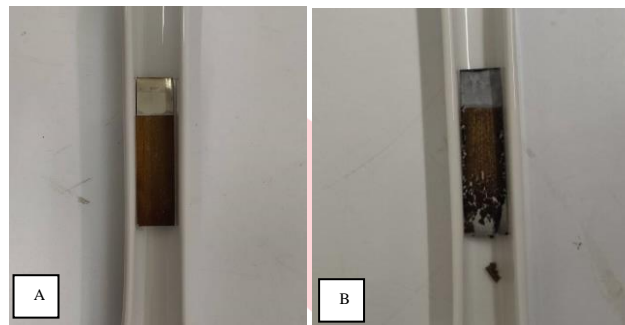
**Gambar 3.1** Proses dan hasil dari *anodic oxidation*. a) muncul gelembung pada logam platina yang menandai adanya proses oksidasi, b) penampang fisik foil  $Zr$  yang sudah di anodisasi

fenomena oksidasi ditandai dengan adanya gelembung yang terbentuk di sekitar logam platina. Gambar 3.1 menunjukkan hasil dari sintesis ini adalah lapisan  $ZrO_2$  nanotube yang terbentuk di permukaan lembaran Zr. Terbentuknya  $ZrO_2$  nanotube dapat terlihat dengan perubahan warna pada permukaan sampel, yang awalnya berwarna perak berubah menjadi warna coklat keemasan.

Langkah terakhir dari proses sintesis adalah *post-cleaning* dan penyimpanan dengan cara membilas sampel dari bekas elektrolit menggunakan aseton, etanol, dan deionized water, kemudian dikeringkan, dibungkus menggunakan kertas minyak, dan disimpan menggunakan plastic zip-lock dan cawan petri

### 3.2 Annealing $ZrO_2$ Nanotube

Proses annealing dilakukan dengan konfigurasi kenaikan suhu dari  $30^\circ C$  ke  $400^\circ C$  selama 74 menit dengan *heat rate*  $5^\circ C$  /menit, kemudian suhu dijaga  $400^\circ C$  selama 2 jam dan dibiarkan turun ke suhu ruang dengan sendirinya.



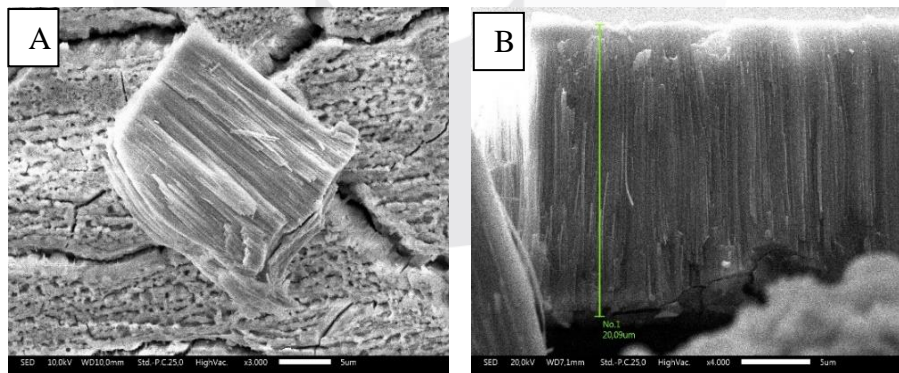
**Gambar 3.2** Perbandingan  $ZrO_2$  nanotube sebelum dan setelah proses annealing. a) Lembaran  $ZrO_2$  nanotube sebelum annealing, b)  $ZrO_2$  setelah annealing

Gambar 3.2 menunjukkan perbedaan penampilan fisik  $ZrO_2$  nanotube a) sebelum dilakukan annealing dan b) setelah dilakukan annealing.

### 3.2 Karakterisasi $ZrO_2$ Nanotube

#### 3.2.1 Karakterisasi Morfologi dengan Scanning Electron Microscopy

Morfologi permukaan dari hasil sintesis secara *anodic oxidation* dapat diamati dengan menggunakan Scanning Electron Microscopy (SEM).

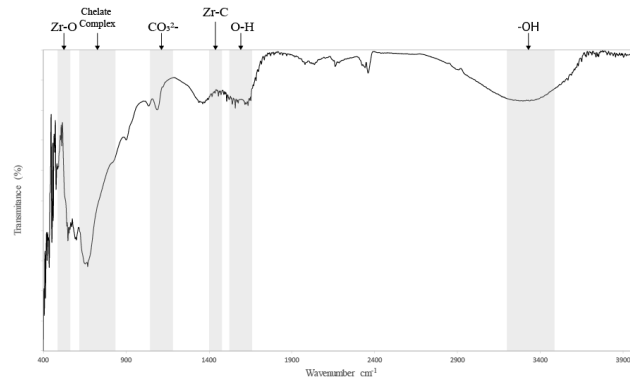


**Gambar 3.3** Hasil dari karakterisasi SEM. a) terlihat dalam penampang depan diameter dari nanotube belum dapat teramati dengan perbesaran 4000 kali, b) penampang cross-section pada  $ZrO_2$  nanotube dengan perbesaran 4000 kali

Pada Gambar 3.3 ini, yang dapat teramati adalah retakan dan lubang pada permukaan  $ZrO_2$ . Retakan ini diduga ketika dapat diperbesar lagi akan terdapat nanotube di dalamnya. Keterbatasan alat yang digunakan menyebabkan tidak dapat teramatinya diameter dari  $ZrO_2$  nanotube yang telah terbentuk. Bentuk nanotube akan terlihat jelas jika kita mengamatinya secara cross section dengan panjang  $20\ \mu m$ .

### 3.2.2 Karakterisasi Gugus Hidrogen menggunakan Fourier Transform Infrared

Karakterisasi FTIR digunakan untuk mengetahui gugus fungsi yang terdapat pada  $ZrO_2$  nanotube. Gugus



**Gambar 3.4** Hasil karakterisasi FTIR

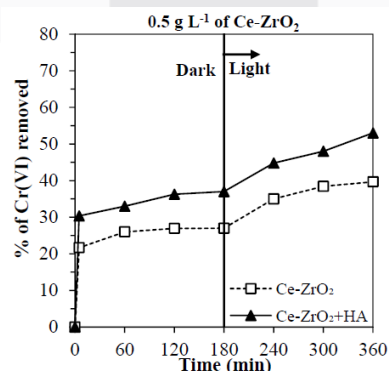
hidrogen yang sangat berdampak pada proses absorpsi pada aplikasi nanti adalah gugus OH.

Gambar 4.5 di atas kemudian kita cocokkan dengan pustaka serapan inframerah gugus fungsi dan diketahui bahwa puncak  $3293.85 \text{ (cm}^{-1}\text{)}$  termasuk puncak  $-OH$  yang memiliki rentang dari  $3200 - 3600 \text{ (cm}^{-1}\text{)}$ . Selain itu terdapat puncak  $Zr-C$ , puncak  $O-H$ , dan puncak  $Zr-O$ . Dari data di atas dapat disimpulkan bahwa terbentuknya gugus  $-OH$  pada permukaan  $ZrO_2$  nanotube yang telah kita sintesis.

### 3.3 Peran Sifat Fotokatalitik $ZrO_2$ dalam Mengurangi Limbah Logam Berat Dalam Kondisi Penyinaran Konstan

Suhaibatul Aslamiyah *et al.* (2019) menyebutkan bahwa  $ZrO_2$  dalam akhir dekade ini telah digunakan dalam proses fotokatalis untuk menghilangkan limbah logam berat.  $ZrO_2$  digunakan dengan pertimbangan sifatnya yang tidak membahayakan lingkungan, *cost effective*, tanpa produk sekunder, dan kemampuannya dalam mengadsorpsi limbah logam berat dengan konsentrasi yang rendah (ppb) [16]. Kemampuan dalam mengurangi limbah logam berat diperkuat dengan membuatnya menjadi nanostruktur satu dimensi dengan ukuran rata-rata 100 nm sehingga memperbesar surface area  $ZrO_2$ .

Pengaruh lama waktu penyinaran UV terhadap  $ZrO_2$  dalam bentuk *immobilized Ce-ZrO<sub>2</sub>*, telah diteliti lebih lanjut Fabrício Eduardo *et al.* (2020) dengan menggunakan tambahan berupa humic Acid dalam kondisi



**Gambar 3.5** Gambar grafik pengaruh cahaya terhadap berkurangnya Cr (VI) dalam kurun waktu [17].

penyinaran konstan [17]. Hasilnya ditunjukkan pada Gambar 4.8 di bawah.

Dapat terlihat dengan jelas dalam grafik di atas bahwa cahaya tampak dapat mempengaruhi kinerja dari Ce-ZrO<sub>2</sub> dalam mengurangi Cr (VI). Dengan nilai awal pengurangan ketika tidak ada cahaya berkisar 30-35% Cr(VI) hingga 35-50% Cr(VI) menunjukkan peningkatan yang cukup signifikan. Dalam percobaannya, Fabricio Eduardo menggunakan LED putih 18 W dengan panjang gelombang berkisar 400-700 nm. Pancaran yang terukur ketika diletakkan di atas sampel mencapai 1000 W m<sup>-2</sup>. Untuk mengetahui besar konsentrasi Cr(VI) digunakan metode colorimetric dengan menggunakan UV-Vis.

Menurut Bashirrom *et al.* (2014) dalam sintesis *free standing* ZrO<sub>2</sub> nanotube (FSZNT) untuk mengurangi limbah Cr (VI) dengan pancaran sinar matahari menggunakan metode *anodic oxidation*, FSZNT memiliki banyak keunggulan diantaranya adalah ketersediaan oxide karena pengaruh substrat Zr juga besarnya luas area dibandingkan Zr dalam bentuk bulk [22]. Anodic oxidation dilakukan di dalam elektrolit ethylene glycol + 0.3 wt.% ammonium fluoride (NH<sub>4</sub>F) + 1 vol. % K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> dengan tegangan 60 V selama 60 menit dan *sweep rate* sebesar 1 V/s. Hasil yang didapat dari penelitian ini adalah bentuk amorf pada FSZNT memiliki performa fotokatalisis yang lebih baik dibanding dengan FSZNT dalam bentuk kristalin dikarenakan meningkatnya adsorpsi Cr (VI), absorpsi foton yang lebih tinggi, dan pemisahan muatan pembawa yang lebih baik.

Bashirrom *et al.* (2016) juga telah meneliti lebih lanjut terkait dengan performa ZrO<sub>2</sub> nanotube yang disintesis menggunakan metode anodisasi untuk mengurangi limbah Cr (VI) [20]. Dalam proses ini penyinaran konstan juga dilakukan agar terjadi proses fotokatalitik untuk mengurangi Cr (VI) yang terdapat pada larutan dengan pH bernilai 2. Hasil dari penelitian ini adalah tereduksinya Cr (VI) menjadi Cr (III) dan peran dari permukaan gugus karbon dan hidroksil yang dapat mempengaruhi terjadinya adsorpsi sehingga membuat HCrO<sub>4</sub><sup>-</sup> dengan mudah terserap. Pengkondisian pH juga mengakibatkan permukaan ZrO<sub>2</sub> menjadi positif dikarenakan sudah melewati *point of zero charge* untuk Zr yaitu 6.5.

Dalam penelitian selanjutnya oleh M Rozana *et al.* (2019) dijelaskan lebih lanjut terkait performa fotokatalitik dari ZrO<sub>2</sub> nanotube. Pada eksperimen ini digunakan foil Zr dan disintesis ZrO<sub>2</sub> nanotube pada permukaannya menggunakan metode *anodic oxidation* kemudian diketahui performa fotokatalisisnya dengan mengamati penurunan pewarna *Methyl Orange* [18].

Bentuk kristal pada ZrO<sub>2</sub> nanotube terbukti sangat berpengaruh pada sifat fotokatalisisnya ditandai dengan degradasi pewarna *Methyl Orange* sebesar 82% setelah 5 jam penyinaran. ZrO<sub>2</sub> yang digunakan terlebih dahulu diannealing dengan suhu 450 °C hingga membentuk kristal tetragonal. Pengaruh bentuk kristal terhadap sifat fotokatalisis dari ZrO<sub>2</sub> nanotube dikarenakan molekul oksigen ketika dalam bentuk kristal akan sulit mengalami rekombinasi saat fotokatalisis terjadi. proses ini memberi waktu untuk Cr (VI) agar terserap oleh ZrO<sub>2</sub> setelah terjadinya eksitasi oleh pancaran cahaya.

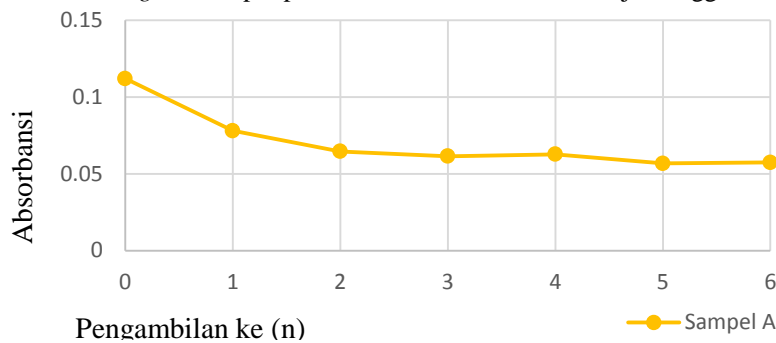
### 3.4 Penggunaan Hole Scavenger untuk Meminimalisasi Proses Rekombinasi Saat Terjadinya Proses Fotokatalitik

Penambahan *hole scavenger* juga dapat menjadi solusi untuk meminimalisasi rekombinasi pada saat terjadinya fotokatalisis. Salah satu contoh dari *hole scavenger* adalah hidrogen peroksida. Dipendhu saha *et al.* (2018) meneliti bahwa hidrogen peroksida dapat berperan sebagai tambahan sumber hidroksil radikal yang mempercepat terjadinya oksidasi adsorbat. Selain itu produk disosiasi dari hidrogen peroksida juga dapat mencegah terjadinya rekombinasi elektron dan hole. Sifat dari hidrogen peroksida ini menunjukkan bahwa dengan menambahkan *hole scavenger* maka dapat meningkatkan proses fotokatalisis dalam keadaan penyinaran konstan [19].

Penggunaan *hole scavenger* lain juga dilakukan oleh Taib *et al.* (2020) yang menggunakan EDTA untuk mengurangi limbah Cr (VI) [21]. Pada penelitian ini digunakan TiO<sub>2</sub> nanostruktur dengan bentuk *grassy* untuk mengurangi Cr (VI) pada kondisi penyinaran konstan. Hasil yang didapat adalah Cr (VI) dengan konsentrasi 20 ppm dapat berkurang 100% dalam waktu 30 menit menggunakan *grassy* TiO<sub>2</sub> nanostruktur. Dibandingkan dengan proses fotokatalitik TiO<sub>2</sub> nanostruktur yang sama tanpa menggunakan *hole scavenger*, yang mampu mengurangi 10 ppm Cr (VI) dengan sempurna 100% dalam waktu 120 menit, maka terlihat dengan jelas bahwa penambahan *hole scavenger* sangatlah membantu proses pengurangan Cr (VI).

### 3.5 Aplikasi ZrO<sub>2</sub> Nanotube Untuk Mengurangi Limbah Logam Berat

Pada sampel A, yaitu penggunaan  $ZrO_2$  nanotube A untuk mengurangi Cr (VI) dengan konsentrasi 0.1 ppm tanpa tambahan *hole scavenger*, terdapat penurunan adsorbansi ketika diuji menggunakan UV-Vis dalam metode



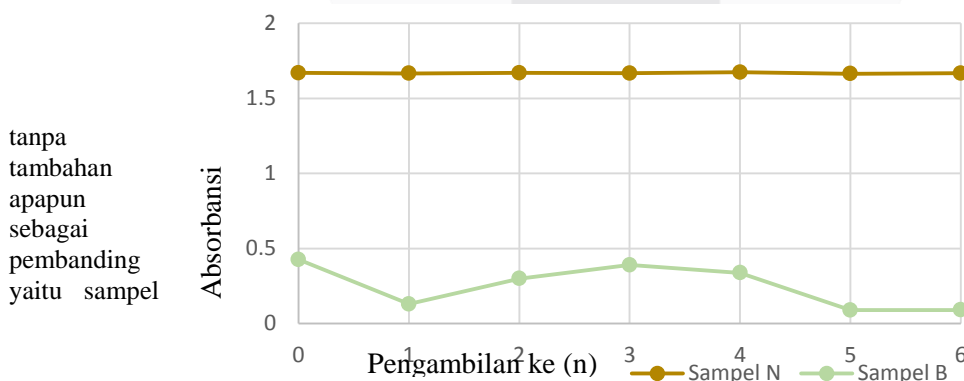
**Gambar 3.6** Gambar grafik adsorbansi dari sampel A tanpa menggunakan *hole scavenger* pada larutan dengan konsentrasi Cr (VI) 0.1 ppm

*colorimetric*. Penurunan ini terlihat pada grafik kurva adsorbansi dan menandakan bahwa Cr (VI) yang telah ditambahkan 1.5 DPC pada saat karakterisasi semakin sedikit.

Pengambilan ke-	Waktu Pengambilan Sampel	Abs ( $\lambda$ )
0	0 Menit	0.112
1	30 Menit	0.078
2	60 Menit	0.0646
3	90 Menit	0.0614
4	120 Menit	0.0627
5	150 Menit	0.0567
6	180 Menit	0.0574

Grafik pada Gambar 4.8 menunjukkan pengaruh waktu (sumbu x) terhadap adsorbansi (sumbu y) cahaya dengan panjang gelombang 540 nm. Pengurangan Cr (VI) pada grafik di atas terjadi dikarenakan adanya proses adsorpsi oleh  $ZrO_2$  yang telah melewati *point of zero charge* dikarenakan pH larutan yang bernilai 2 sehingga menarik  $K_2Cr_2^-$  dan mengurangi konsentrasinya. Proses fotokatalitik juga terjadi dimana elektron pada  $ZrO_2$  nanotube tereksitasi dikarenakan penyinaran oleh cahaya matahari secara langsung dan konstan sehingga membantu proses adsorpsi dalam mengurangi konsentrasi Cr (VI).

Pada uji aplikasi yang kedua, digunakan sampel B berupa larutan Cr (VI) 10 ppm dengan tambahan  $ZrO_2$  nanotube dan  $H_2O_2$  sebagai *hole scavenger* sebanyak 1mM. Dalam percobaan ini digunakan pula larutan Cr (VI)



N.

**Gambar 3.7** Gambar grafik adsorbansi dari sampel B menggunakan *hole scavenger* pada larutan dengan konsentrasi Cr (VI) 10 ppm dan sampel B tanpa tambahan apapun.

**Tabel 3.2** Tabel absorbansi dari sampel B dan N

Pengambilan ke-	Waktu	Abs. Sampel B ( $\lambda$ )	Abs. Sampel N ( $\lambda$ )
0	0 Menit	0.4268	1.6687

1	30 Menit	0.1305	1.6657
2	60 Menit	0.3	1.6693
3	90 Menit	0.39	1.6674
4	120 Menit	0.3377	1.6729
5	150 Menit	0.09	1.6633
6	180 Menit	0.0907	1.6667

Grafik pada Gambar 4.9 di atas menunjukkan menunjukkan pengaruh waktu (sumbu x) terhadap adsorbansi (sumbu y) cahaya dengan panjang gelombang 540 nm. Data yang diambil pada percobaan kali ini menunjukkan bahwa terjadinya penurunan absorbansi bahkan sebelum dilakukan uji aplikasi. Hal ini diduga dikarenakan terlalu banyaknya *hole scavenger* yang mereduksi Cr (VI) sebelum sempat terjadi adanya proses

**Tabel 3.3** Tabel daftar sampel yang digunakan

Nama Sampel	Konsentrasi Cr (VI)	ZrO <sub>2</sub> nanotube	<i>Hole scavenger</i>
A	0.1 ppm	Ada	Tidak ada
B	10 ppm	Ada	Ada
N	10 ppm	Tidak ada	Tidak ada

adsorbansi dan fotokatalisis.

#### 4. Kesimpulan

Nanostruktur ZrO<sub>2</sub> dapat dibentuk menggunakan metode *anodic oxidation* dengan tegangan DC 60 V dengan waktu 60 menit. Warna dari lembaran Zr berubah dari perak menjadi coklat keemasan menandakan tumbuhnya ZrO<sub>2</sub> nanotube pada permukaannya.

Penyinaran secara konstan melalui cahaya matahari dapat membantu mengurangi limbah logam berat termasuk Cr (VI) melalui proses fotokatalisis. Fenomena ini telah dibuktikan pada penelitian sebelumnya dengan bertambah banyaknya logam berat yang dapat diserap ketika dalam keadaan disinari cahaya secara langsung. Melalui uji aplikasi ZrO<sub>2</sub> nanotube yang telah dilakukan pada sampel A menggunakan metode colorimetric, sudah ada perubahan adsorbansi dalam kurun waktu yang menunjukkan adanya perubahan konsentrasi Cr (VI) yang terdapat pada larutan.

Hasil dari review jurnal sebelumnya, *Hole scavenger* diduga mampu membantu mengurangi proses rekombinasi elektron yang tereksitasi oleh cahaya matahari sehingga memberi waktu agar elektron bebas dapat berinteraksi dengan adsorbat. Pencegahan rekombinasi ini mampu meningkatkan terjadinya fotokatalisis dan adsorbansi dalam mengurangi limbah logam berat. Namun jika kita melihat dari hasil penelitian yang kita lakukan, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> yang terlalu banyak akan menyebabkan Cr (VI) tereduksi terlebih dahulu sebelum sempat teradsorbansi oleh ZrO<sub>2</sub> nanotube.

#### Referensi

- [1] M. Barakat, "New trends in removing heavy metals from industrial wastewater," *Arabian Journal of Chemistry*, vol. 4, no. 4, 2011.
- [2] Sureshkumar Halnor, "Removal of Heavy Metals from wastewater: A review", *International Journal of Application or Innovation in Engineering & Management*, 2015
- [3] Sobhy M. Yakout, and Hisham S. Hassan, "Adsorption Characteristics of Sol Gel-Derived Zirconia for Cesium Ions from Aqueous Solutions", *Molecules*, 2014
- [4] Jinyue Yang, Baohong Hou, Jingkang Wang, Beiqian Tian, Jingtao Bi, Na Wang, Xin Li and Xin Huang, "Nanomaterials for the Removal of Heavy Metals from Wastewater", *Nanomaterials*, 2019
- [5] Mingfu Ye, and Bin Shi, "Zirconia Nanoparticles-Induced Toxic Effects in Osteoblast-Like 3T3-E1 Cells", *Nanoscale Research Letters*, 2018
- [6] Ayodeji Precious-Ayanwale, Alejandro Donohué Cornejo, Juan Carlos Cuevas González, León Francisco Espinosa-Cristóbal, Simón Yobanny Reyes-López, "Review of The Synthesis, Characterization and Application of Zirconia Mixed Metal Oxide Nanoparticles", *International Journal of Research – GRANTHAALAYAH*, 2018

- [7] Michał Stępień, Piotr Handzlik, and Krzysztof Fitzner, "Synthesis of ZrO<sub>2</sub> nanotubes in inorganic and organic electrolytes by *anodic oxidation* of zirconium", J Solid State Electrochem 18, 3081–3090, 2014
- [8] Mustaffa Ali Azhar Taib, Nurhaswani Alias, Mariatti Jaafar, Khairunisak Abdul Razak, "Grassy TiO<sub>2</sub> Nanotubes Thin Film Formation by Anodisation in Peroxide-electrolyte for Cr(VI) Removal under Ultraviolet Radiation", Nanotechnology, 2020
- [9] T. Tan, D. Beydoun, R. Amal, "Effects of organic hole scavengers on the photocatalytic reduction of selenium anions", Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2003
- [10] Ralph Nielsen, "Zirconium and Zirconium Compounds", Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 2005
- [11] Serkan Saridag, Onjen Tak, Gamze Alniacik, "Basic properties and types of zirconia: An overview", World J Stomatol, 2013
- [12] Seisenbaeva GA, Daniel G, Kessler VG, Nedelec JM. "General facile approach to transition-metal oxides with highly uniform mesoporosity and their application as adsorbents for heavy-metal-ion sequestration", Chemistry. 2014
- [13] Chen, D., Cao, L., Hanley, T.L. and Caruso, "Facile Synthesis of Monodisperse Mesoporous Zirconium Titanium Oxide Microspheres with Varying Compositions and High Surface Areas for Heavy Metal Ion Sequestration", R.A. (2012)
- [14] Abdul Shukor, Suhaibatul Aslamiyah, "Metal Oxide and Activated Carbon as Photocatalyst for Waste Water Treatment", IOP Publishing, 2019
- [15] Bortot Coelho, F.E., Candelario, V.M., Araújo, E.M.R., Miranda, T.L.S., Magnacca, G, "Photocatalytic Reduction of Cr(VI) in the Presence of Humic Acid Using Immobilized Ce–ZrO<sub>2</sub> under Visible Light", Nanomaterials, 2020
- [16] Monna Rozana, Nurul Izza Soaid, Tan Wai Kian, Go Kawamura, Atsunori Matsuda, Zainovia Lockman, "Photocatalytic performance of freestanding tetragonal zirconia nanotubes formed in H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/NH<sub>4</sub>F/ethylene glycol electrolyte by anodisation of zirconium", IOP Publishing, 2017
- [17] Saha, Dipendu, Desipio, Mathew, Hoinkis, Tyler, Smeltz, Erik, Thorpe, Ryan, Hensley, Dale K., Fischer-Drowos, Shirley, Chen, Jihua, "Influence of hydrogen peroxide in enhancing photocatalytic activity of carbon nitride under visible light: An insight into reaction intermediates". United States, 2018
- [18] Nurulhuda Bashrom, Khairunisak Abdul Razak, Zainovia Lockman, "Synthesis of freestanding amorphous ZrO<sub>2</sub> nanotubes by anodization and their application in photoreduction of Cr(VI) under visible light", Surface and Coatings Technology, 2017
- [19] Mustaffa Ali Azhar Taib, Nurhaswani Alias, Mariatti Jaafar, Khairunisak Abdul Razak, Wai Kian Tan, Irna Puteri Shahbudin, Go Kawamura, Atsunori Matsuda, Zainovia Lockman, "Grassy TiO<sub>2</sub> Nanotubes Thin Film Formation by Anodisation in Peroxide-electrolyte for Cr(VI) Removal under Ultraviolet Radiation", IOP Publishing, 2020
- [20] Bashrom N, Kian TW, Kawamura G, Matsuda A, Razak KA, Lockman Z, "Sunlight activated anodic freestanding ZrO<sub>2</sub> nanotube arrays for Cr(VI) photoreduction. Nanotechnology", 2018