

PENGGUNAAN BERULANG FOIL ZIRCONIUM DALAM FABRIKASI ANODIC ZIRCONIA DAN KINERJA FOTOKATALISNYA UNTUK PEMBERSIHAN Cr (VI) PADA AIR

REUSABILITY STUDY OF ZIRCONIUM FOILS IN ANODIC ZIRCONIA FABRICATION AND ITS PHOTOCATALYTIC PERFORMANCE FOR Cr (VI) REMOVAL IN WATER

Satria Muhammad Saglan¹, Abrar Ismardi², Monna Rozana³

^{1,2} Universitas Telkom, Bandung

³ Lembaga Ilmu Pengetahuan Indonesia

¹satriamsaglan@student.telkomuniversity.ac.id, ²abrarselah@telkomuniversity.ac.id,

³monna.rozana@lipi.go.id

Abstrak

Zirkonia (ZrO_2) adalah bahan keramik oksida yang memiliki sifat kimia, fisik, mekanik, dielektrik, dan optik yang unik. Umumnya ZrO_2 digunakan sebagai implan medis, sensor oksigen dan fotokatalis. ZrO_2 memiliki band gap 5,0 eV dengan conduction band -1,09 eV dan valence band 3,91 eV, dengan nilai band gap 5,0 eV, conduction band yang negatif yang menjadikan ZrO_2 bahan yang ideal untuk digunakan sebagai fotokatalis dalam proses water splitting. Beberapa penelitian mengenai anodic ZrO_2 telah dilakukan dan kinerja fotokatalisis anodic ZrO_2 ketika digunakan secara berulang-ulang telah dipelajari. Namun sejauh ini masih belum ada penelitian yang membahas mengenai penggunaan ulang foil zirconium (Zr) untuk fabrikasi ZrO_2 . Penggunaan ulang Zr foil berpotensi untuk mengurangi biaya fabrikasi anodic ZrO_2 mengingat harga Zr foil murni di pasaran cukup mahal. Penelitian ini membahas jumlah maksimum penggunaan Zr foil untuk fabrikasi anodic ZrO_2 dan kualitas dari anodic ZrO_2 yang dihasilkannya. Fabrikasi dilakukan dengan metode anodisasi dengan elektrolit H_2O_2/NH_4F /ethylene glycol dan anoda Zr foil murni. Karakteristik morfologi diperoleh menggunakan SEM. Kinerja pembersihan Cr (VI) dipelajari dengan melakukan studi literatur.

Kata kunci : zirkonia, pengulangan, anodisasi, karakterisasi, fotokatalisis

Abstract

Zirconia (ZrO_2) is an oxide ceramic material that has unique chemical, physical, mechanical, dielectric and optical properties. Generally ZrO_2 is used as medical implants, oxygen sensors and photocatalysts. ZrO_2 has a band gap of 5.0 eV with a conduction band of -1.09 eV and a valence band of 3.91 eV, with a band gap of 5.0 eV, a negative conduction band that makes ZrO_2 an ideal material for use as a photocatalyst in water splitting. Several studies on anodic ZrO_2 have been carried out and the photocatalytic performance of anodic ZrO_2 when used repeatedly has been studied. However, so far there has been no research that discusses the reuse of zirconium (Zr) foil for ZrO_2 synthesis. The reuse of Zr foil has the potential to reduce the cost of anodic ZrO_2 fabrication considering that the price of pure Zr foil in the market is quite expensive. This study discusses the maximum amount of Zr foil used for the fabrication of anodic ZrO_2 and the quality of the resulting anodic ZrO_2 . The fabrication was carried out by anodizing method with H_2O_2/NH_4F /ethylene glycol electrolyte and pure Zr foil anode. Morphological characteristics were obtained using SEM. The removal performance of Cr(VI) was studied by conducting a literature study.

Keywords: zirconia, repetition, anodization, characterization, photocatalysis

1. Pendahuluan

Seiring dengan perkembangan populasi, keberadaan pabrik dalam skala besar menjadi suatu kebutuhan. Tetapi keberadaan pabrik dalam skala besar ini memiliki efek samping yang serius. Banyak limbah yang dihasilkan pabrik-pabrik mengandung bahan-bahan yang berbahaya, salah satunya adalah kromium (Cr). Umum Cr ditemukan dalam tiga bentuk yaitu Cr(0), Cr(III), dan Cr(VI), dari ketiga bentuk ini Cr(VI) memiliki *toxicity* yang tertinggi [1]. Berdasarkan penelitian yang dilakukan di Sungai Citarum oleh Mochamad Adi Septionoa, dan Dwina Roosmini, Cr(VI) ditemukan dengan konsentrasi yang tinggi di daerah Sapan dan Cisirung. Penelitian ini juga menemukan kandungan Cr(VI) pada ikan dan sedimen, temuan ini membuktikan bahwa Cr(VI) dapat bergerak dengan mudah di lingkungan [2].

Zirkonia (ZrO_2) adalah bahan keramik oksida yang memiliki sifat kimia, fisik, mekanik, dielektrik, dan optik yang unik [3]. ZrO_2 merupakan oksida logam yang biasa ditemukan di alam dalam bentuk monoklinik pada mineral baddeleyite [4]. Selain dalam bentuk monoklinik, ZrO_2 juga ditemukan dalam bentuk tetragonal

pada temperatur 1170 °C – 2370 °C dan cubic pada temperatur 2370 °C – 2680 °C [5]. Selain itu, ZrO₂ memiliki band gap 5,0 eV dengan *conduction band* -1,09 eV dan *valence band* 3,91 eV, dengan nilai band gap 5,0 eV ZrO₂ dapat tereksitasi dengan gelombang UV yang merupakan 5 % dari sinar matahari [6]. Meskipun ZrO₂ hanya aktif pada gelombang UV, ZrO₂ memiliki *conduction band* yang negatif yang menjadikan ZrO₂ bahan yang ideal untuk digunakan sebagai fotokatalis dalam proses *water splitting* [3, 7].

Umumnya ZrO₂ digunakan sebagai implan medis, sensor oksigen dan fotokatalis [3, 8]. Khususnya untuk penerapan ZrO₂ sebagai fotokatalis, ZrO₂ dapat digunakan untuk mereduksi Cr (VI) menjadi Cr (III). Hal ini dapat tercapai dengan mereaksikan Cr(VI) dengan elektron yang tereksitasi dari ZrO₂ [7].

Dalam proses fabrikasi *anodic* ZrO₂, anodisasi merupakan metode fabrikasi yang umum karena biayanya yang murah dan prosesnya yang sederhana. Proses anodisasi memerlukan empat komponen utama yaitu, *DC power supply*, elektrolit, dan elektroda (katode dan anode) [9]. Sumber tegangan DC digunakan untuk menjalankan reaksi elektrokimia. Elektrolit berfungsi sebagai sumber oksigen (O) biasanya dalam bentuk *hydroxyl* (OH⁻) atau *oxide* (O²⁻) [3]. Katoda yang digunakan biasanya adalah platinum (Pt) yang berfungsi sebagai tempat elektron dilepaskan dari *power supply*, dan anoda merupakan tempat terjadinya reaksi redoks yang menghasilkan logam oksida [9].

Fabrikasi ZrO₂ menggunakan metode anodisasi membutuhkan foil Zr murni. Namun harga Zr murni cukup mahal, sekitar Rp. 1.630.000 untuk ukuran 100 x 200 mm² dengan ketebalan 0.1 mm [10]. Untuk mengatasi masalah ini pembuatan *anodic* ZrO₂ dilakukan secara berulang pada foil Zr yang sebelumnya telah digunakan untuk fabrikasi. Tentu saja foil Zr yang dianodisasi berulang kali memiliki batas jumlah pengulangan. Penelitian ini bertujuan untuk mengetahui jumlah pengulangan yang dapat dilakukan serta pengaruhnya terhadap foil Zr. Selain itu, penggunaan ulang foil Zr untuk fabrikasi *anodic* ZrO₂ diperkirakan dapat mengubah karakteristik nanostruktur yang dihasilkan karena perubahan morfologi permukaan foil Zr sehingga mempengaruhi kinerja fotokatalis *anodic* ZrO₂.

Pada penelitian ini, dilakukan dengan metode anodisasi dengan elektrolit H₂O₂/NH₄F/ethylene glycol dan anoda Zr foil murni. Karakteristik morfologi diperoleh menggunakan SEM. Kinerja pembersihan Cr (VI) dipelajari dengan melakukan studi literatur.

2. Metoda Penelitian

2.1 Persiapan

Foil Zr dengan ukuran 10 x 40 mm² dan ketebalan 0,1 mm disiapkan. Sebelum proses sintesis foil Zr dibersihkan menggunakan aseton dan etanol dengan bantuan gelombang ultrasonik selama 15 menit dan dibilas dengan *deionized water* lalu dikeringkan [3]. Lalu salah satu sisi foil Zr ditutup *kapton tape*, agar anodisasi hanya terjadi pada satu sisi foil saja. Total luas yang teranodisasi adalah 10 x 39 mm².

Proses anodisasi dilakukan dengan menggunakan *DC power supply*, dengan batang platinum sebagai katoda dan foil Zr sebagai anoda. Elektrolit yang digunakan adalah campuran 3 wt% H₂O₂ (konsentrasi 30%), 0,27 wt% NH₄F, dan ethylene glycol [3]. Sebelum digunakan elektrolit diaduk selama 1 jam hingga menjadi larutan homogen.

2.2 Sintesis

Setelah dibersihkan foil Zr disambungkan dengan kabel jumper positif dan platinum disambungkan dengan kabel jumper negatif. Selanjutnya foil Zr dan batang platinum dimasukkan ke larutan elektrolit H₂O₂/NH₄F/ethylene glycol. Jarak antara elektroda sekitar 1-3 cm untuk mendapatkan struktur *nanostructure* yang renggang antara satu sama lain. Proses anodisasi dilakukan dengan tegangan 60 V selama 1 jam [7]. Setelah anodisasi, foil direndam dalam larutan elektrolit selama 24 jam untuk mempermudah pelepasan lapisan *anodic* ZrO₂. Setelah direndam, foil Zr dikeluarkan dari larutan elektrolit, foil Zr dicuci menggunakan aseton dan etanol dengan bantuan gelombang ultrasonik selama beberapa detik [3]. Foil Zr dikeringkan lalu lapisan *anodic* ZrO₂ dilepas dari foil Zr. Ulangi proses sintesis menggunakan foil Zr yang telah digunakan dan elektrolit yang baru hingga foil Zr tidak bisa digunakan untuk anodisasi lebih lanjut.

2.3 Karakterisasi Morfologi

Karakteristik morfologi permukaan dan irisan *anodic* ZrO₂ diamati dengan *Scanning Electron Microscopy* (SEM). SEM digunakan untuk mengamati *nanostructure* yang dihasilkan. Bentuk *nanostructure* mempengaruhi rekombinasi elektron dan *hole*, ketebalan yang kecil mempermudah elektron dan *hole* untuk bergerak ke permukaan sehingga mengurangi rekombinasi dan mempermudah reaksi. Semantara luas permukaan menentukan luas kontak *anodic* ZrO₂ dengan larutan Cr (VI).

2.4 Kinerja fotokatalisis untuk pembersihan Cr (VI)

Kinerja fotokatalis untuk pembersihan Cr (VI) dipelajari dari literatur penelitian yang serupa. Adapun literatur yang dipilih memiliki kriteria sebagai berikut: 1) literatur penelitian membahas proses fotokatalisis

terhadap Cr(VI), 2) proses fotokatalisis pada penelitian harus menggunakan cahaya matahari sebagai sumber foton, dan 3) material yang dibahas dalam penelitian harus disintesis menggunakan metode anodisasi dengan elektrolit EG dan tegangan 60V.

Prosedur pengujian kinerja fotokatalisis untuk pembersihan Cr(VI) berdasarkan penelitian sebelumnya adalah sebagai berikut. *Anodic ZrO₂* dicelupkan ke dalam larutan yang mengandung Cr(VI). Sebelum disinari, *anodic ZrO₂* akan didiamkan dalam larutan Cr(VI) dalam keadaan gelap selama 1 jam agar Cr(VI) dapat diserap oleh *anodic ZrO₂* [7]. Proses fotokatalisis dilakukan dengan menyinari *anodic ZrO₂* dengan cahaya matahari selama 5 jam dalam suhu ruang. Setiap jam sampel larutan akan diambil untuk mengukur pengurangan konsentrasi Cr(VI). Konsentrasi akhir Cr(VI) diamati secara kolorimetrik menggunakan *UV-Vis Spectrophotometer* [3, 7].

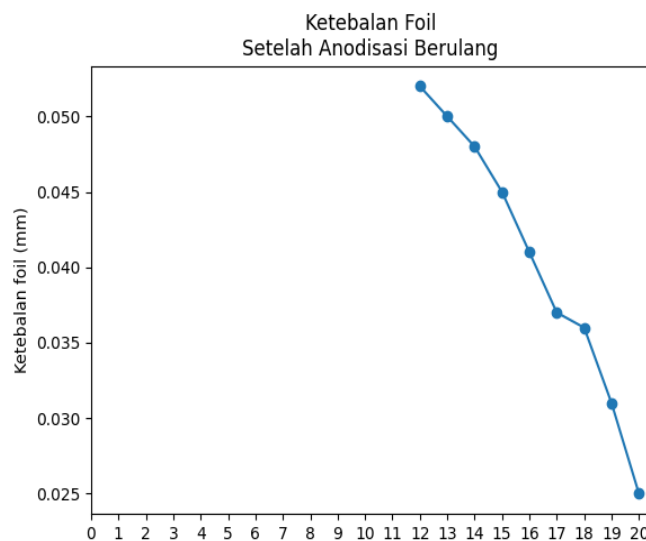
3. Hasil dan Analisis

3.1 Hasil Anodisasi

Alias et al. dalam *Nanostructured Anodic Metal oxides* menjelaskan bahwa formasi *nanostucture* terbentuk berdasarkan teori plastic flow. Berdasarkan teori ini, setelah lapisan oksida terbentuk, anion F⁻, O²⁻, dan kation logam bergerak melalui lapisan oksida yang terbentuk. Partikel ion dapat bergerak melalui celah pada struktur lapisan oksida dan dibantu oleh medan listrik yang kuat. Ukuran ion F⁻ lebih kecil dibandingkan dengan ion O²⁻, oleh karena itu banyak ion F⁻ yang mengendap di bawah *nanostucture* [5].

Selain itu, permukaan logam yang tidak rata menyebabkan permukaan oksida yang terbentuk tidak merata juga. Lapisan oksida yang tipis lebih banyak terdisolusi dibandingkan lapisan oksida yang tebal. Perbedaan laju disolusi ini menyebabkan terbentuknya cekungan pada permukaan lapisan oksida. Sementara itu proses oksidasi dan disolusi terus terjadi pada logam sehingga foil logam terkikis berbentuk cekungan [5].

Oksidasi yang berlangsung menyebabkan ekspansi volume logam oksida pada cekungan, karena ruang cekungan yang sempit logam oksida dan F⁻ terdorong keluar dari dari cekungan dan membentuk struktur tabung yang terpisah satu sama lain oleh lapisan F⁻ [5].



Gambar 1 Ketebalan Foil Zr Setelah Anodisasi Berulang

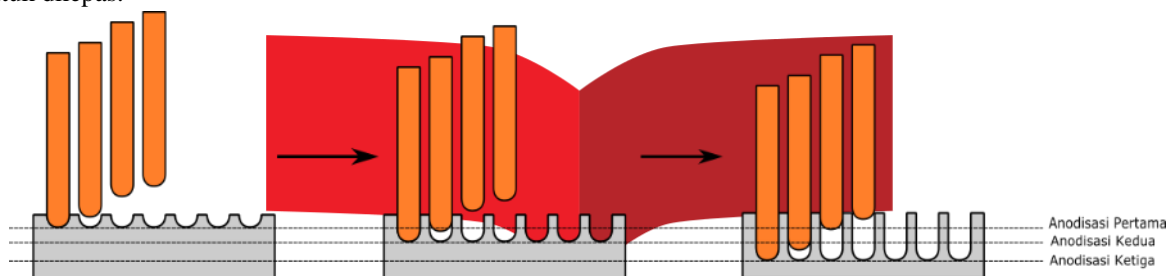
Setelah foil dianodisasi dengan tegangan 60 V sebanyak 20 kali, ketebalan foil berkurang dari 0,102 mm menjadi 0,025 mm. Pada kondisi terakhir terdapat lubang-lubang kecil pada bagian tengah foil yang muncul karena foil terkikis. Lubang-lubang pada foil baru terlihat jelas pada anodisasi ke 20 di bawah sinar lampu. Selain lubang-lubang kecil, pinggiran foil juga terkikis. Pinggiran yang terkikis ini mulai terlihat pada anodisasi ke 11. Selain itu, ketebalan yang menipis menyebabkan foil menjadi lebih fleksibel.

Untuk mengulangi proses anodisasi lapisan oksida ZrO₂ nanostruktur (ZNS) yang terbentuk harus dipisah terlebih dahulu. Pemisahan dilakukan setelah sampel ZNS direndam dalam larutan elektrolit selama 20 jam. Perendaman dilakukan agar pemisahan lapisan oksida dari foil lebih mudah. Hal ini karena perendaman menyebabkan akumulasi gas oksigen pada batasan antara lapisan oksida dan foil [3]. Tekanan dari gas tersebut mempermudah pemisahan lapisan oksida dan foil.

Meskipun perendaman sampel mempermudah pemisahan lapisan oksida, pemisahan tetap menjadi sulit setelah tujuh kali pengulangan anodisasi. Sampel harus dipelintir terlebih dahulu agar lapisan oksida dapat pecah dan lepas dari foil. Perlu diingat bahwa tingkat kesulitan pelepasan lapisan oksida merupakan penilaian subjektif, selain itu diduga terdapat faktor lain yang mempengaruhi kesulitan pelepasan sampel selain perendaman.

Mengenai alasan lapisan oksida sulit dilepas masih belum dapat dipastikan, diperkirakan pada setiap penumbuhan *nanostructure*, terbentuk cekungan pada permukaan foil. Cekungan ini menyebabkan *nanostructure* tumbuh lebih menjorok ke dalam permukaan foil pada anodisasi selanjutnya. Sehingga lapisan oksida lebih sulit untuk dilepas dari foil setelah sekian kali dianodisasi seperti yang ditunjukkan pada gambar 2.

Selain lapisan oksida yang menjadi lebih sulit untuk lepas, penampilan sampel juga berubah seiring dengan pengulangan anodisasi. Pada anodisasi pertama dan kedua sampel terlihat kuning perunggu, pinggiran sampel terlihat mengkilap, dan jika disinari cahaya terlihat pola bergaris vertikal pada sampel. Setelah lapisan oksida dilepas pada anodisasi kedua, terdapat bercak putih pada foil. Bercak ini tetap ada pada foil sampai anodisasi keempat. Namun pada foil anodisasi keempat muncul noda pada pinggiran foil yang baru menghilang pada anodisasi ketujuh. Pada anodisasi kedelapan terjadi kesalahan dimana capit anoda tercelup pada larutan elektrolit yang menyebabkan terganggunya proses anodisasi. Hasilnya capit menjadi berkarat dan sampel ZNS-8 tidak teranodisasi dengan baik. Sampel ZNS-8 memiliki banyak noda putih dan lapisan oksidanya sangat sulit untuk dilepas.



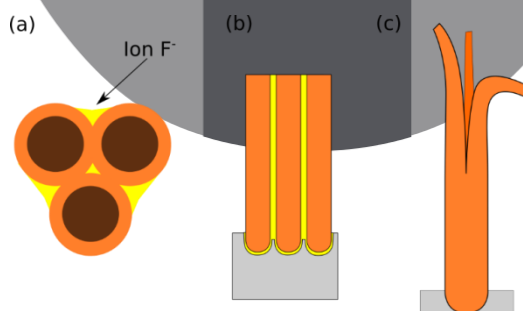
Gambar 2 Mekanisme pelepasan ZNT setelah pengulangan anodisasi

Selama proses anodisasi gas H_2 terbentuk pada katoda dan gas O_2 pada anoda. Gas yang terbentuk dapat diamati dalam bentuk gelembung. Pada anoda gelembung tidak terlihat begitu banyak dan ukurannya lebih kecil dari gelembung pada katoda.

Formasi gelembung pada katoda diamati memiliki pola sebagai berikut. Setelah satu menit pertama gelembung H_2 mulai muncul pada katoda dan intensitasnya terus meningkat sampai menjadi konstan setelah menit 02.00. Pada menit 03.30 intensitas gelembung menurun secara bertahap hingga hampir tidak terlihat ada gelembung yang muncul pada menit 10.00. Pada menit 18.00 formasi gelembung mulai meningkat, formasi gelembung terus meningkat sampai konstan pada menit 30.00. Formasi gelembung terus berlanjut dengan konstan hingga anodisasi dihentikan pada menit 60.00.

3.2 Karakterisasi SEM

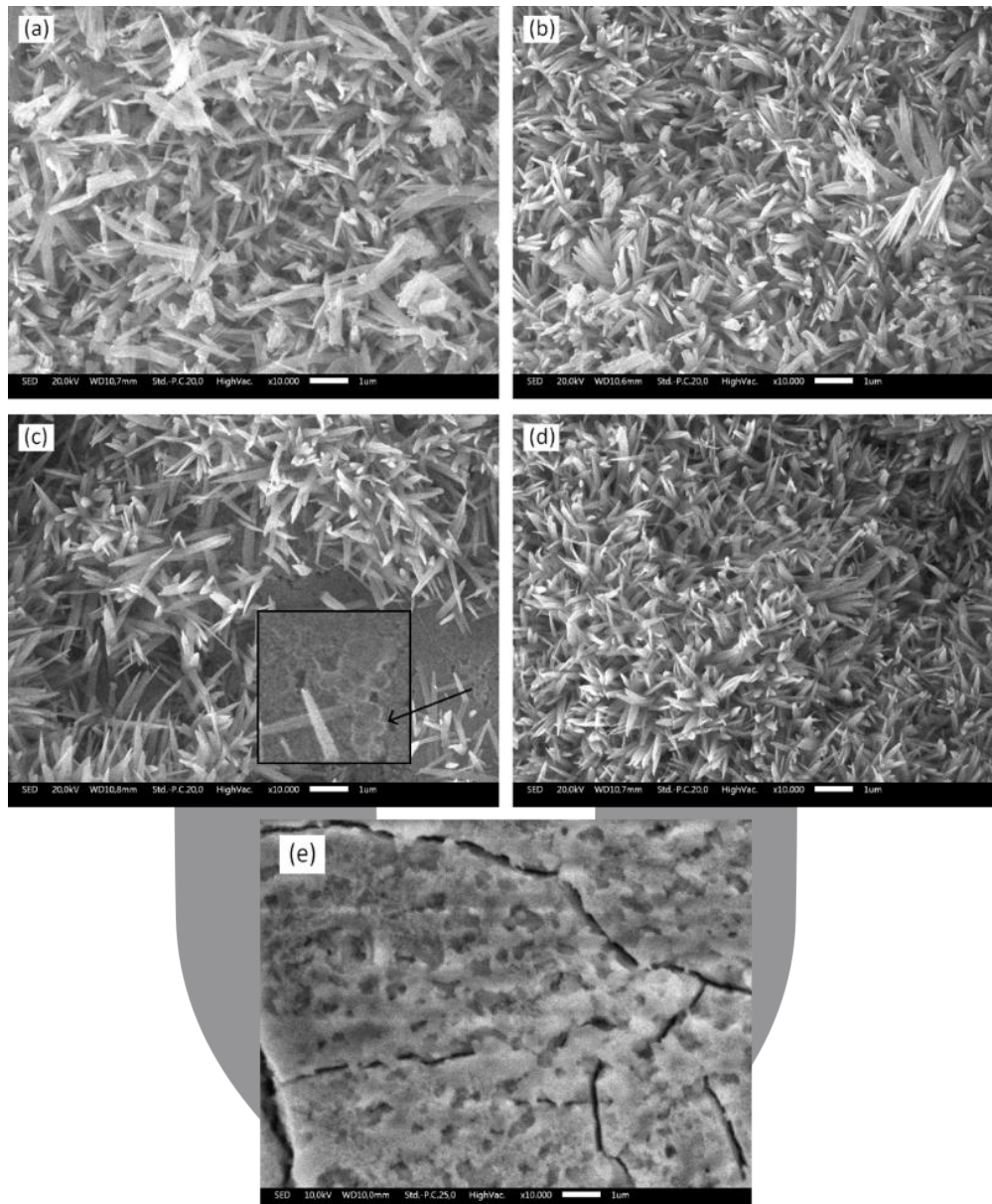
Karakterisasi SEM dilakukan untuk meneliti pengaruh pengulangan pada morfologi sampel ZNS yang disintesis. Akan tetapi biaya karakterisasi SEM cukup mahal, untuk itu hanya sebagian dari sampel saja yang akan dikarakterisasi agar dapat terlihat pola tertentu.



Gambar 3 (a) Sketsa ZNT dari atas, (b) Sketsa ZNT dengan, (c) ZNS setelah dinding *nanotube* terdisolusi menjadi *nanograss* [12]

Dapat dilihat pada gambar 4 bahwa permukaan sampel pada pengulangan 3, 5, 7, dan 9 ditumbuhi oleh *nanograss*. Struktur *nanograss* ini diduga muncul karena disolusi logam oksida [11, 12] yang terjadi saat proses perendaman. Hal ini sesuai dengan hasil SEM, dapat diperhatikan pada gambar 4 (e) permukaan ZNS tanpa perendaman tidak memiliki struktur *nanograss*. Diduga di bawah struktur *nanograss* terdapat struktur *nanotube*, dugaan ini berdasarkan terlihatnya struktur berongga pada gambar 4 (c).

Struktur *nanograss* terbentuk oleh proses disolusi pada dinding *nanotube*. Seperti yang telah dijelaskan sebelumnya formasi *nanostucture* berupa tabung meninggalkan lapisan F⁻ diantara dinding tabung. Dinding tabung tersebut terdisolusi oleh ion F⁻, proses disolusi ini hanya akan terjadi pada saat sampel direndam pada larutan yang mengandung ion H⁺ mengikuti persamaan (6) [11]. Setelah dinding tabung terdisolusi terbuka dan membentuk struktur seperti rumput.



Gambar 4 Morfologi permukaan (a) ZNS-3, (b) ZNS-5, (c) ZNS-7, (d) ZNS-9, dan (e) ZNS tanpa perendaman

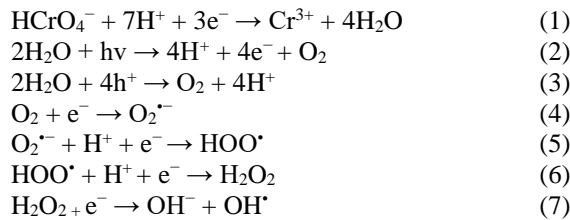
3.3 Pembersihan Cr Menggunakan Fotokatalis ZNS

Bashirom et al. (2016) dalam penelitiannya menyintesis *anodic* ZrO₂ menggunakan elektrolit campuran EG, 0.3 wt.% NH₄F, dan 1 vol.% K₂CO₃ dengan tegangan anodisasi 60 V. Hasilnya adalah ZrO₂ *nanostructure* (ZNS) dengan fasa krsital *amorphous*. Sampel ZNS tersebut digunakan untuk fotokatalisis larutan Cr dalam bentuk kalium dikromat (K₂Cr₂O₇) dengan konsentrasi 5 ppm dan nilai pH diatur menjadi 2 dengan menggunakan asam klorida (HCl). Fotokatalisis dilakukan dibawah paparan sinar matahari [13].

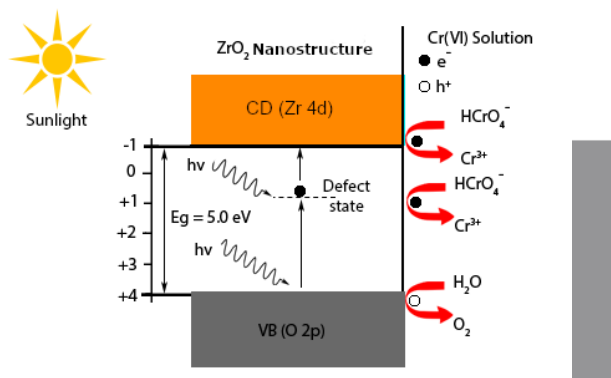
Mekanisme fotokatalisis Proses fotokatalisis secara umum melibatkan empat hal yaitu pembentukan elektron dan *hole*, pemisahan elektron dan *hole* menjadi muatan bebas, difusi muatan ke permukaan bahan fotokatalis, dan transfer elektron dan *hole* ke molekul pada permukaan fotokatalis [3]. Rekombinasi elektron dan *hole* harus dikurangi untuk meningkatkan efisiensi fotokatalisis dalam pembersihan polutan, karena elektron dan hole

dibutuhkan untuk bereaksi dengan logam berat atau untuk proses *water splitting* [3, 7]. *Energy gap* yang dibutuhkan mengeksitasi elektron dan *hole* tergantung pada bahan fotokatalis yang digunakan.

Perlu diperhatikan bahwa jenis reaksi yang diinginkan untuk pembersihan polutan tergantung pada jenis polutan yang akan dibersihkan. Selain itu, elektron dan *hole* yang dieksitasi dapat menghasilkan dua molekul yang memiliki efek yang saling berlawanan. Dalam penelitian Bashirrom et al, fotokatalisis dilakukan pada larutan yang mengandung Cr(VI). Reaksi yang terjadi selama pembersihan adalah sebagai berikut:

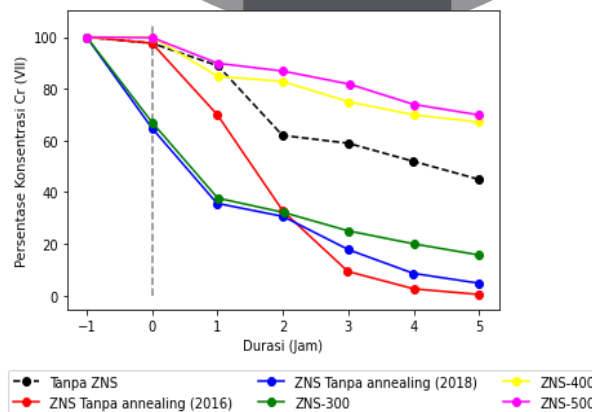


Reduksi Cr(VI) terjadi melalui tiga cara: 1) reduksi langsung oleh elektron pada *conduction band* mengikuti persamaan (1), 2) reduksi tidak langsung oleh elektron hasil dari fotolisis air mengikuti persamaan (2), dan 3) reduksi tidak langsung oleh $\text{O}_2^{\cdot-}$, HOO^{\cdot} , dan H_2O_2 mengikuti persamaan (4) sampai dengan (6). Dalam penelitian ini juga dijelaskan bahwa selama proses fotokatalisis, OH^{\cdot} terbentuk dari reaksi (14). Keberadaan OH^{\cdot} dapat mengoksidasi Cr(III) kembali menjadi Cr(VI) sehingga mengurangi efisiensi fotokatalisis. Tapi hal ini dapat diperbaiki dengan mengurangi nilai pH [7]. Skema proses fotokatalisis ditunjukkan pada gambar 5.



Gambar 5 Skema proses fotokatalisis [3]

Adapun hasil dari penelitian ini menunjukkan ZNS *amorphous* dapat mengurangi 100% konsentrasi Cr (VI) setelah 5 jam, sementara larutan tanpa ZNS dapat mengurangi 45% Cr (VI). Dalam penelitian lainnya Bashirrom et al. (2018) menyintesis ZNS dengan parameter yang sama, tetapi sebagian sampel di-*annealing* dengan suhu 300 °C, 400 °C, dan 500 °C. Pembersihan Cr (VI) dilakukan pada larutan berkonsentrasi 10 ppm dan pH diatur menjadi 2 menggunakan asam sulfat (H_2SO_2). Hasil dapat dilihat pada gambar 6.



Gambar 6 Persentase penurunan konsentrasi Cr (VI) terhadap waktu

Untuk penjelasan gambar 5, ZNS murni (2016) dan ZNS murni (2018) secara berurutan adalah data ZNS tanpa annealing dari penelitian Bashirrom et al. pada tahun 2016 dan 2018. Sementara ZNS-300, ZNS-400, dan ZNS-500 secara berurutan adalah data dari penelitian Bashirrom et al. (2018) untuk sampel yang di-annealing pada suhu 300 °C, 400 °C, dan 500 °C.

Sebagaimana yang ditunjukkan pada grafik bahwa laju penurunan konsentrasi Cr (VI) lebih tinggi ketika sampel ZNS digunakan langsung tanpa annealing. Hal ini disebabkan oleh munculnya *defect state* yang memungkinkan elektron tereksitasi oleh foton dari sinar matahari. Sementara sampel yang telah di-annealing cenderung memiliki susunan kristal yang lebih terstruktur sehingga tidak memiliki *defect state*. Agar elektron dapat mencapai pita konduksi, elektron harus mengalami eksitasi sebanyak dua kali. Selain itu ada kemungkinan elektron terperangkap pada *defect state*, lalu bereaksi dengan Cr (VI) [7, 13].

4. Kesimpulan

Foil Zr dapat digunakan untuk anodisasi sebanyak 20 kali, setelah 20 kali pengulangan ketebalan foil menjadi tipis dan foil mulai berlubang. Pada setiap pengulangan ketebalan foil berkurang dan pemisahan lapisan oksida dari foil menjadi lebih sulit. Hal ini disebabkan oleh *nanosturcture* yang tumbuh lebih menjorok ke dalam permukaan foil pada setiap anodisasi. Sehingga lapisan oksida lebih sulit untuk dilepas.

Hasil karakterisasi SEM menunjukkan struktur nanograss pada permukaan ZNS yang telah direndam untuk mempermudah pelepasan lapisan oksida. Sementara sampel ZNS yang tidak direndam tidak memiliki struktur nanograss. Hal ini menunjukkan bahwa pembentukan struktur nanograss terbentuk karena disolusi saat perendaman.

Penelitian sebelumnya telah membuktikan bahwa penggunaan ZNS dapat digunakan untuk mengurangi konsentrasi Cr (VI) pada suatu larutan melalui proses fotokatalisis. Pada umumnya ZrO₂ memerlukan sinar UV untuk digunakan sebagai fotokatalis. Namun karena keberadaan *defect state* pada sampel ZNS, fotokatalisis pada terjadi pada paparan sinar matahari.

REFERENSI

- [1] M. Shadreck and T. Mugadza, "Chromium, an essential nutrient and pollutant: A review," *African Journal of Pure and Applied Chemistry*, vol. 7, no. 9, pp. 310-317, 2013.
- [2] M. A. Septiono and D. Roosmini, "Heavy Metal Distribution in Water, Sediment, and Fish at Upper Citarum River and Its Potential Exposure Pathway to Human," in *he 5th Environmental Technology and Management Conference "Green Technology towards Sustainable Environment"*, Bandung, 2015.
- [3] M. Rozana, N. I. Soaid, T. W. Kian, G. Kawamura, A. Matsuda and Z. Lockman, "Photocatalytic performance of freestanding tetragonal zirconia nanotubes formed in H₂O₂/NH₄F/ethylene glycol electrolyte by anodisation of zirconium," *Nanotechnology*, vol. 28, no. 15, p. 155604, 2017.
- [4] Mindat.org, "Baddeleyite: Mineral information, data and localities," [Online]. Available: <https://www.mindat.org/min-480.html>. [Accessed 19 November 2020].
- [5] N. Alias, S. A. Rosli, N. Bashirrom, M. Rozana, W. K. Tan, G. Kawamura, P. Nbelayim, A. Matsuda, Z. Hussain and Z. Lockman, "Oxide nanotubes formation by anodic process and their application in photochemical reactions for heavy metal removal," in *Nanostructured Anodic Metal Oxides: Synthesis and Applications*, ELSEVIER, 2020, pp. 277-299.
- [6] N. Bashirrom, M. Rozana, N. I. Soaid, K. A. Razak, A. Berenov, S. Ismail, T. W. Kian, G. Kawamura, A. Matsuda and Z. Lockman, "Anodic ZrO₂ Nanotubes for Heavy Metal Ions Removal," in *1-Dimensional Metal Oxide Nanostructures*, New York, CRC Press, 2019, pp. 143-177.
- [7] N. Bashirrom, T. W. Kian, G. Kawamura, A. Matsuda, K. A. Razak and Z. Lockman, "Sunlight activated anodic freestanding ZrO₂ nanotube arrays for Cr(VI) photoreduction," *Nanotechnology*, vol. 29, no. 37, p. 375701, 2018.

- [8] A. G. Sanchez, M. Katunar and S. Ceré, "Structural characteristics and barrier properties of anodic zirconium oxides for biomedical applications," in *Nanostructured Anodic Metal Oxides: Synthesis and Applications*, ELSEVIER, 2020, p. 321–338.
- [9] G. D. Sulka, "Introduction to anodization of metals," in *Nanostructured Anodic Metal Oxides: Synthesis and Applications*, ELSEVIER, 2020, pp. 1-23.
- [10] The Nilaco Corporation, "Catalog | The Nilaco Corporation," <https://shop.nilaco.jp/en/order/?MENU=15>, [Online]. Available: <https://shop.nilaco.jp/en/order/?MENU=15>. [Accessed 10 November 2020].
- [11] P. Roy, S. Berger and P. Schmuki, "TiO₂ Nanotubes: Synthesis and Applications," *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 50, no. 13, pp. 2904-2939, 2011.
- [12] Y. Liao, D. Zhang, Q. Wang, T. Wen, L. Jia, Z. Zhong, F. Bai, L. Tang, W. Que and H. Zhang, "Open-top TiO₂ nanotube arrays with enhanced photovoltaic and photochemical performance via a micromechanical cleavage approach," *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 3, no. 27, pp. 14279-14283, 2015.
- [13] N. Bashir, R. A. Khairunisak and Z. Lockman, "Synthesis of freestanding amorphous ZrO₂ nanotubes by anodization and their application in photoreduction of Cr(VI) under visible light," *Surface & Coatings Technology*, vol. 320, pp. 371-376, 2016.
- [14] S. Yoriya, "Effect of Inter-Electrode Spacing on Electrolyte Properties and Morphologies of Anodic TiO₂ Nanotube Array Films," *Journal Of Electrochemical Science*, vol. 7, pp. 9454 - 9464, 2012.
- [15] R. Xu, J. Zhao, J. Tao, X. Wang and Y. Li, "Fabrication of Ti–Al–Zr alloy oxide nanotube arrays in organic electrolytes by anodization," *Journal of Applied Electrochemistry*, vol. 38, pp. 1229-1232, 2008.
- [16] Y. Lin, G. Yuan, R. Liu, S. Zhou, S. W. Sheehan and D. Wang, "Semiconductor nanostructure-based photoelectrochemical water splitting: A brief review," *Chemical Physics Letters*, vol. 507, no. 4-6, pp. 209-215, 2011.
- [17] W. Jiang, J. He, J. Zhong, J. Lu, S. Yuan and B. Liang, "Preparation and Photocatalytic Performance of ZrO₂ Nanotubes Fabricated with Anodization Process," *Applied Surface Science*, vol. 307, pp. 407-413, 2014.
- [18] K. Indira, U. K. Mudali, T. Nishimura and N. Rajendran, "A Review on TiO₂ Nanotubes: Influence of Anodization Parameters, Formation Mechanism, Properties, Corrosion Behavior, and Biomedical Applications," *Journal of Bio- and Tribo-Corrosion*, vol. 1, no. 28, 2015.
- [19] Y. Deng and R. Zhao, "Advanced Oxidation Processes (AOPs) in Wastewater Treatment," *Current Pollution Reports*, vol. 1, no. 3, p. 167–176, 2015.
- [20] E. Agorku, A. Kuvarega, B. Mamba, A. Pandey and A. Mishra, "Enhanced visible-light photocatalytic activity of multi-elements-doped ZrO₂ for degradation of indigo carmine," *Journal of Rare Earths*, vol. 33, no. 5, pp. 498-506, 2015.