

PEMBUATAN KOMPOSIT Zn-Fe₃O₄/WO₃ DAN APLIKASINYA DALAM PROSES FOTOKATALISIS

SYNTHESIS COMPOSITE Zn-Fe₃O₄/WO₃ AND THEIR APPLICATION IN PHOTOCATALYST

Ainun Rahmi Ramadhannur, Teguh Wirawan dan Noor Hindryawati

Program Studi S1 Kimia FMIPA Universitas Mulawarman

Jln. Barong Tongkok No. 4 Kampus Gn. Kelua Samarinda

ABSTRACT

Synthesis of Fe₃O₄-ZnO composite material was prepared and characterized using instrumentation and its application to photocatalytically degradation of methylene blue has been carried out. The stages of this research are the first, the manufacture of Fe₃O₄ by the coprecipitation method, the second is the manufacture of ZnO by the coprecipitation method and the last is the manufacture of Fe₃O₄-ZnO through a solid-solid reaction then characterized using X-Ray Diffraction (XRD) and Scanning Electron Microscope (SEM) and followed by the degradation process of methylene blue. The results of the XRD showed there are a structure of Zn-Fe₃O₄/WO₃ composites. In the SEM analysis, it can be observed that particle sizes of Zn-Fe₃O₄/WO₃ was not uniform and tend to clump together and agglomerated. Optimization results on the degradation of methylene blue based on the variations of the type of catalyst used show that Zn-Fe₃O₄/WO₃ has better activity than Fe₃O₄, ZnO and WO₃. Then the variation of light sources shows that UV-Vis rays produce a better % degradation value.

Keywords: Composites Zn-Fe₃O₄/WO₃, Methylene Blue, Photocatalytic, Degradation.

ABSTRAK

Pembuatan material komposit Zn-Fe₃O₄/WO₃ dan karakterisasinya menggunakan alat-alat instrumentasi serta aplikasinya untuk mendegradasi *methylene blue* secara fotokatalitik telah dilakukan. Tahapan penelitian ini yaitu yang pertama, pembuatan Fe₃O₄ dengan metode kopresipitasi, yang kedua pembuatan ZnO dengan metode kopresipitasi dan yang terakhir pembuatan Zn-Fe₃O₄/WO₃ melalui reaksi padat-padat kemudian dikarakterisasi menggunakan *X-Ray Diffraction* (XRD) dan *Scanning Electron Microscope* (SEM) serta dilanjutkan dengan proses degradasi metilen biru lalu. Hasil karakterisasi XRD menunjukkan adanya struktur komposit Zn-Fe₃O₄/WO₃. Pada analisa SEM dapat diamati pada Zn-Fe₃O₄/WO₃ terdapat ukuran partikel yang tidak seragam dan cenderung menggumpal serta menempel satu sama lain. Hasil optimasi pada degradasi *methylene blue* berdasarkan variasi jenis katalis yang digunakan menunjukkan bahwa Zn-Fe₃O₄/WO₃ memiliki aktivitas yang lebih baik dibandingkan Fe₃O₄, ZnO dan WO₃. Lalu pada variasi sumber sinar menunjukkan sinar UV-Vis menghasilkan nilai % degradasi lebih baik.

Kata Kunci: Komposit Zn-Fe₃O₄/WO₃, *Methylene Blue*, Fotokatalitik, Degradasi

PENDAHULUAN

Metilen biru merupakan salah satu zat warna yang biasa digunakan dalam industri tekstil karena metilen biru lebih murah dan lebih efisien. Tetapi limbah industri yang mengandung metilen biru tidak dapat langsung dibuang karena dapat mengakibatkan pencemaran pada lingkungan air. Metilen biru jika sudah terbuang ke lingkungan maka akan sulit untuk terdegradasi karena memiliki gugus benzena [1].

Biasanya dalam industri tekstil memiliki kadar zat warna sekitar 20-30 mg/L sedangkan nilai ambang batas konsentrasi metilen biru yang diperbolehkan dalam perairan hanya sekitar 5-10 mg/L [2].

Terdapat beberapa metode yang dapat diaplikasikan untuk pengolahan limbah metilen biru seperti adsorpsi, karbon aktif, filtrasi, pertukaran ion, ekstraksi pelarut dan elektrokimia. Tetapi dari semua metode ini memerlukan biaya yang tinggi, tahap proses yang

panjang dan masih menghasilkan limbah sekunder [3].

Fotokatalisis merupakan salah satu metode dari teknik proses oksidasi lanjut yang paling banyak dikembangkan dalam mendegradasi polutan-polutan organik. Metode fotokatalisis ini metode yang paling murah dan lebih efisien [4].

Metode ini menggabungkan peran katalis semikonduktor dan cahaya sebagai sumber foton. Ketika katalis disinari oleh energi foton yang sama atau lebih besar dari band gap katalis, elektron dari katalis akan tereksitasi dari pita valensi ke pita konduksi. Maka tahap ini akan menghasilkan *hole* dan *electron*. Kemudian *hole* akan bereaksi dengan gugus hidroksil dari molekul air membentuk radikal hidroksil. Yang dimana radikal hidroksil akan bertindak sebagai oksidator kuat untuk mendegradasi metilen biru. Produk yang diharapkan menjadi senyawa yang lebih sederhana dan ramah lingkungan seperti H_2O dan CO_2 [5].

Katalis yang digunakan yaitu ZnO dan Fe_3O_4 . Katalis ZnO merupakan pilihan yang sesuai untuk alternatif pengganti TiO_2 karena tahan terhadap korosi, memiliki energi celah yang tidak begitu besar, serta lebih murah, senyawa ZnO lebih efisien dalam menghasilkan radikal H_2O_2 yang menjadi mentransformasi senyawa kontaminan [6].

Agar kerja ZnO semakin efisien maka ditambahkan dengan nanopartikel Fe_3O_4 . Untuk nanopartikel Fe_3O_4 memiliki ukuran yang nano dan bersifat feromagnetik serta untuk ZnO dan Fe_3O_4 digabungkan dengan metode kopresipitasi [7]. Dan digabungkan dengan WO_3 karena WO_3 memiliki tingkat kepekaan yang tinggi terhadap cahaya tampak serta mempunyai absorpsi cahaya tampak yang baik. Adapun kelebihan lainnya yaitu berupa memiliki permukaan yang luas, stabilitas mekanik, stabilitas fisikimia yang tinggi dan adanya adsorpsi yang tinggi serta ramah lingkungan [8].

Oleh karena itu, dilakukan penelitian untuk mengetahui kemampuan komposit Fe_3O_4 -ZnO dalam mendegradasi metilen biru serta mengetahui karakteristik dari komposit Zn- Fe_3O_4 / WO_3 .

METODE PENELITIAN

Alat

Alat yang digunakan yaitu spektrofotometri UV-Vis *Evolution* 201, *Scanning Electron Microscope* (SEM) type JEOL JSM-6700, *X-Ray Diffraction* (XRD) type

Shimadzu-7000 dan *X-Ray Diffraction* (XRD) Merk *Bucker Type D8 Advance Eco*, oven, *magnetic stirrer*, Neraca analitik, Lampu UV Himawari 10 Watt, lampu *Visible (Grow Light LED 10 Watt)*, gelas ukur 100 mL, *Beaker glass* 250 mL, *Hot Plate*, Oven, *furnace*, termometer, kaca arloji, wadah sampel, corong kaca, magnet permanen, spatula, batang pengaduk, mortar, alu dan seperangkat alat refluks.

Bahan

Bahan yang digunakan Bahan-bahan yang digunakan dalam penelitian ini yaitu *Methylene Blue*, padatan $FeSO_4 \cdot 7H_2O$, padatan $FeCl_3 \cdot 6H_2O$, NH_4OH 25 %, NH_4OH 0,7 M, padatan $ZnCl_2$, tungsten trioksida (WO_3), aquades, kertas saring, tisu, dan etanol.

Prosedur Penelitian

Preparasi Fe_3O_4

Padatan Fe_3O_4 dibuat dengan menggunakan padatan $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ dan padatan $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ dengan perbandingan berat 2:4 lalu dimasukkan ke dalam alat refluks, ditambahkan 30 mL aquades. Campuran dihomogenkan dengan *magnetic stirrer* pada suhu $60-70^\circ C$, kemudian ditambahkan 5 mL NH_4OH 0,7 M setiap 15 menit sekali ke dalam labu alas leher satu sampai pH 8-9. Larutan Fe_3O_4 diendapkan menggunakan magnet permanen, endapan yang didapatkan dicuci dengan aquades hingga netral dan dicuci dengan etanol, setelah itu dikeringkan dalam oven dengan suhu $100^\circ C$ selama 1 jam. Padatan Fe_3O_4 dikarakterisasi dengan XRD [9].

Preparasi ZnO

Pembuatan ZnO dengan menggunakan metode kopresipitasi. Padatan $ZnCl_2$ dilarutkan dengan menggunakan aquades kemudian di homogenkan, lalu di tambahkan NH_4OH 25% kedalam larutan $ZnCl_2$ secara tetes demi tetes hingga terbentuk padatan putih. Kemudian padatan ZnO di cuci hingga pH netral dan di keringkan dalam oven dengan suhu $100^\circ C$ selama 1 jam. [10].

Pembuatan Komposit Zn- Fe_3O_4 / WO_3

Berdasarkan metode Feng., *et al.* (2019), dalam mensintesis komposit ZnO- Fe_3O_4 / WO_3 yaitu, padatan WO_3 sebanyak 9 gram dan padatan ZnO- Fe_3O_4 (didapat dari hasil endapan 3.4.1) di

campur, kemudian digerus selama 30 menit. Setelah itu, campuran padatan tersebut ditambahkan sedikit aquades dan disonikasi. Lalu dikeringkan dalam oven pada suhu 100°C selama 1 jam. Setelah itu, dikalsinasi dengan *furnace* pada suhu 600°C selama 3 jam. Hasil padatan ZnO-Fe₃O₄/WO₃ dikarakterisasi dengan menggunakan XRD dan SEM. [11].

Uji Fotokatalitik Pada Metilen Biru Menggunakan Komposit Fe₃O₄-ZnO

1. Uji Variasi Jenis Material Dalam Fotokatalisis

Untuk mengetahui hasil kerja dari komposit Zn-Fe₃O₄/WO₃ dalam mendegradasi *methylene blue* maka perlu dilakukan perbandingan jenis katalis berupa WO₃, Fe₃O₄ dan ZnO pada kondisi kerja yaitu: berat katalis 0,2 g; waktu 30 menit konsentrasi *methylene blue* 10 ppm dalam 50 ml. Lalu dimasukkan ke dalam reaktor dan disinari lampu UV-Vis dengan waktu kontak optimum. Kemudian disaring dan diambil filtratnya sebanyak 1 mL, selanjutnya diukur nilai absorbansinya dengan menggunakan spektrofotometer UV-Vis *evolution* 201 dan dihitung % degradasinya.

2. Uji Variasi Sumber Sinar Dalam fotokatalisis

Untuk mengetahui pengaruh penyinaran terhadap hasil kerja pada komposit Zn-Fe₃O₄/WO₃ dalam mendegradasi *methylene*

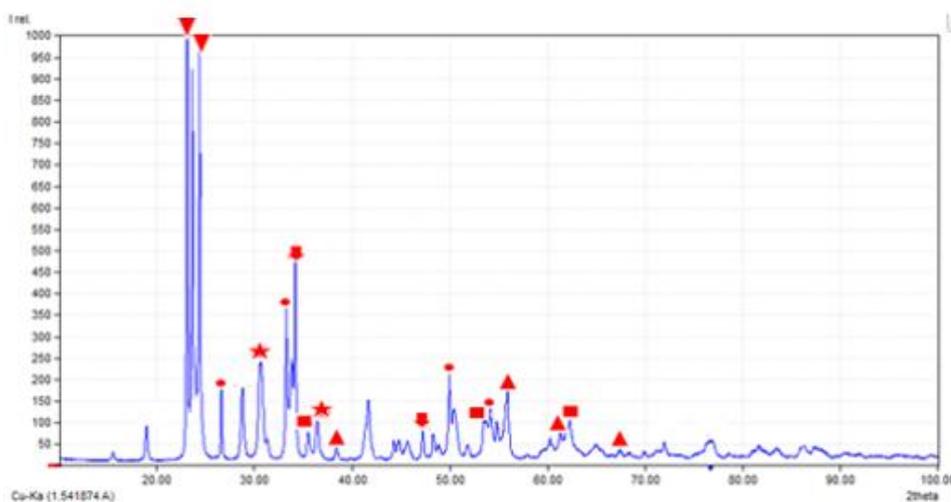
blue maka digunakan lampu *visible*, lampu UV dan kedua lampu (UV-Vis). Pada kondisi kerja yaitu: berat katalis 0,2 g; waktu 30 menit konsentrasi *methylene blue* 10 ppm dalam 50 ml. Lalu dimasukkan ke dalam reaktor, setelah selesai kemudian disaring dan diambil filtratnya sebanyak 1 mL, selanjutnya diukur nilai absorbansinya dengan menggunakan spektrofotometri UV-Vis dan dihitung % degradasinya. Selanjutnya dilakukan hal yang sama dengan lampu UV, dengan lampu *visible* dan lampu UV-Vis.

HASIL DAN PEMBAHASAN

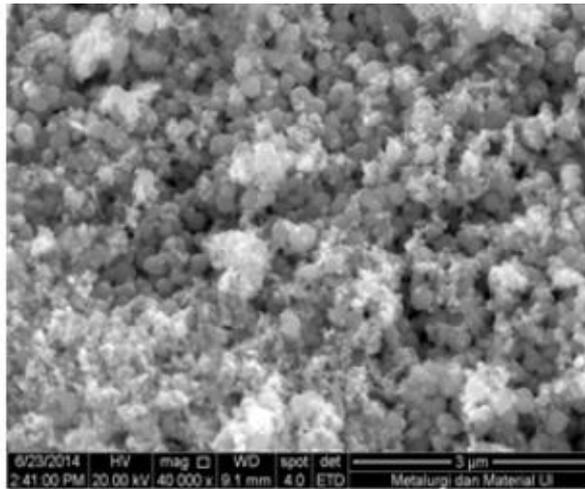
Karakterisasi Komposit Zn-Fe₃O₄.WO₃

Hasil XRD yang didapatkan setelah mengkarakterisasi padatan komposisi Zn-Fe₃O₄/WO₃ diperoleh pola difraksi yang menunjukkan komposit Zn-Fe₃O₄/WO₃ pada sudut 34,51° [002] dan 47,21° [102], [11].

Struktur morfologi dari komposit Zn-Fe₃O₄/WO₃ akan diamati dengan menggunakan peralatan SEM. Gambar 2 menunjukkan Hasil analisa SEM komposit Zn-Fe₃O₄/WO₃ terlihat 2 jenis ukuran partikel yang berukuran besar dan kecil. Diduga partikel yang berukuran besar menunjukkan WO₃ dan partikel yang berukuran kecil menunjukkan Zn-Fe₃O₄ yang membentuk aglomerat. Ketiga partikel ini cenderung saling menempel dan menghasilkan bentuk ukuran yang tidak seragam [11].



Gambar 1. Pola difraksi sinar-X untuk Komposit Zn-Fe₃O₄/WO₃ (Keterangan: Fe₃O₄ = ■, ZnO = ▲, WO₃ = ●, Fe₃O₄-Zn = ▼, WO₃-Fe₃O₄ = ★, Zn-Fe₃O₄/WO₃ =)

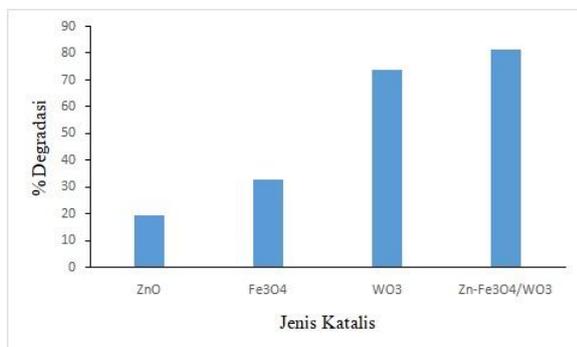


Gambar 2. Hasil SEM komposit $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-ZnO}$

Uji Fotokatalitik

1. Variasi Jenis Katalis Terhadap Degradasi *Methylene Blue*

Variasi jenis katalis dilakukan untuk mengetahui perbandingan proses fotokatalitik yang terjadi pada katalis berbeda terhadap *methylene blue*. Katalis yang digunakan yaitu ZnO , Fe_3O_4 dan WO_3 dengan penyinaran lampu UV-Vis. Diperoleh data berupa grafik yang menunjukkan hubungan jenis katalis yang berbeda dengan % degradasi *methylene blue*. Data dapat dilihat pada gambar berikut:



Gambar 3. Variasi Jenis Katalis Terhadap % Degradasi (Berat Katalis 0,2 gram, konsentrasi *methylene blue* 10 ppm selama 30 menit)

Proses fotokatalitik dilakukan pada kondisi berat katalis $\text{Zn-Fe}_3\text{O}_4/\text{WO}_3$ sebesar 0,2 gram dengan konsentrasi *methylene blue* 10 ppm dalam waktu 30 menit menggunakan sinar UV-Vis. Pada gambar 3 didapatkan % degradasi 19,076% pada penggunaan katalis ZnO . Kemudian pada penggunaan katalis Fe_3O_4 diperoleh % degradasi sebesar 32,589%. Lalu pada penggunaan katalis WO_3 diperoleh % degradasi sebesar 73,983%. Dari hasil yang didapatkan penggunaan katalis

WO_3 menghasilkan % degradasi yang lebih tinggi dibandingkan katalis ZnO , hal ini karena energi *bandgap* WO_3 lebih kecil dibandingkan dengan energi *bandgap* ZnO sehingga WO_3 memiliki jangkauan penyerapan yang lebih besar dan penyerapan cahaya *visible* yang tinggi serta memiliki stabilitas termal yang sangat baik [12].

Pada penggunaan katalis Fe_3O_4 didapatkan % degradasi sebesar 32,589%, ini dikarenakan katalis Fe_3O_4 kurang maksimal jika digunakan dalam proses fotokatalis. Katalis Fe_3O_4 akan cepat mudah teroksidasi maka dari itu hasil degradasi tidak cukup baik. Maka dari itu perlu dilakukan penggabungan suatu bahan agar Fe_3O_4 menjadi lebih stabil dan digunakan dalam proses fotokatalis dengan baik (Mishra *et al.*, 2019) namun demikian menurut Kalim (2014) Fe_3O_4 memiliki respon magnetnya yang unik serta memiliki area permukaan yang luas sehingga dapat memiliki kemampuan untuk menyerap berbagai jenis polutan termasuk polutan zat warna.

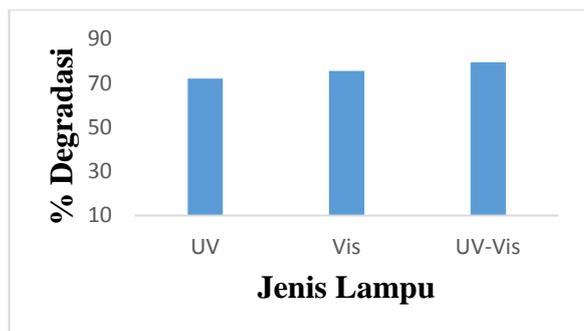
Pada penggunaan katalis ZnO dengan % degradasi yang diperoleh sebesar 19,076%. Persen degradasi ZnO yang lebih kecil dibandingkan dengan katalis yang lain. Hal ini diperkirakan pada saat katalis ZnO dikenakan sinar UV-Vis maka akan terjadi eksitasi elektron ke pita konduksi dan akan menghasilkan *hole* di pita valensi, maka dalam proses ini akan terjadi rekombinasi pasangan *electron-hole* yang dapat mengurangi aktivitas fotokatalitik karena elektron yang tereksitasi akan bereaksi cepat dengan *hole* dan menghasilkan panas lalu kemudian menghilang sehingga dapat menurunkan efisiensi fotokatalitiknya [11]

Kemudian degradasi *methylene blue* dengan menggunakan katalis $\text{Zn-Fe}_3\text{O}_4/\text{WO}_3$

menunjukkan % degradasi yang paling besar sebesar 81,38% karena setelah ketiganya dikompositkan maka akan meningkat aktivitas katalis dan berkurangnya rekombinasi antara *electron-hole* karena adanya Fe^{3+} dari Fe_3O_4 yang memperlambat rekombinasi *electron-hole* pada katalis ZnO sehingga katalis ZnO dapat bekerja dengan baik dalam mendegradasi *methylene blue* serta adanya efek dari katalis WO_3 yang baik menghasilkan efisiensi katalitik yang lebih tinggi.

2. Variasi Sumber Sinar Dalam Fotokatalisis

Variasi sumber sinar bertujuan untuk mengetahui sumber sinar yang paling baik dalam melakukan fotokatalitik menggunakan katalis Zn- $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{WO}_3$ terhadap *methylene blue*. Sumber sinar yang dipakai adalah sinar UV, sinar Vis dan kedua sinar (UV-Vis). Data berupa grafik yang menunjukkan hubungan % degradasi dengan sumber sinar yang berbeda. Grafik dapat dilihat pada gambar 4 berikut:



Gambar 4. Variasi Sumber Sinar Terhadap % Degradasi (berat katalis 0,2 gram dengan larutan *methylene blue* 10 ppm dalam waktu 30 menit).

Proses fotokatalitik dilakukan pada kondisi berat katalis Zn- $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{WO}_3$ sebesar 0,2 gram dengan konsentrasi *methylene blue* 10 ppm dalam waktu 30 menit menggunakan sumber sinar UV, sinar Vis dan sinar UV-Vis. Pada gambar 4.9 di penyinaran lampu UV didapatkan % degradasi sebesar 71,99%, lalu di penyinaran lampu *visible* dengan % degradasi sebesar 75,55% dan terakhir dengan penyinaran dengan kedua lampu (UV-Vis) diperoleh % degradasi sebesar 81,38%. Secara umum, hasil proses degradasi *Methylene Blue* dengan menggunakan jenis sumber sinar yang berbeda menunjukkan nilai % degradasi yang tidak jauh berbeda walaupun terdapat perbedaan kurang lebih 5% perbedaan di tiap jenis sumber sinar UV, *Visible*, dan UV-*Visible*. Namun Perbedaan % degradasi yang lebih besar dengan menggunakan sinar *visible* dibandingkan

dengan sinar UV yaitu diduga karena kandungan WO_3 yang lebih besar dalam katalis Zn- $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{WO}_3$. Menurut Adhikari *et al.*, (2018) katalis WO_3 memiliki energi *bandgap* yang kecil sehingga dapat menyerap lebih baik di daerah *visible*. [12]

Pada penyinaran UV-Vis memperoleh nilai % degradasi yang lebih tinggi ini disebabkan adanya kandungan ZnO dalam katalis Zn- $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{WO}_3$ memiliki energi *bandgap* sebesar 3,37 eV maka dari itu ZnO mampu bekerja pada rentang cahaya UV dengan baik serta adanya kandungan Fe_3O_4 yang mampu menurunkan aktivitas rekombinasi *electron-hole* dan meningkatkan aktivitas katalis menjadi lebih baik. Selain itu, adanya kandungan WO_3 yang mampu menyerap di daerah *visible* dengan baik sehingga didapatkan nilai % degradasi yang tinggi.

Maka dapat disimpulkan penggunaan lampu UV-Vis memberikan efek yang lebih baik dibandingkan lampu UV dan lampu Vis. Namun disamping proses fotokatalitik, dimungkinkan terjadi juga proses adsorpsi dipermukaan katalis, karena katalis memiliki pori-pori. Contohnya pada Fe_3O_4 , menurut Kalim (2014) Fe_3O_4 memiliki area permukaan yang luas sehingga dapat memiliki kemampuan untuk menyerap berbagai jenis polutan termasuk polutan zat warna.[13]

KESIMPULAN

Komposit Zn- $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{WO}_3$ telah berhasil disintesis dengan metode kopresipitasi. Hasil Uji variasi jenis katalis pada proses fotokatalisis menunjukkan bahwa Zn- $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{WO}_3$ yaitu sebesar 81,38% yang memiliki aktivitas yang lebih baik dibandingkan Fe_3O_4 , ZnO dan WO_3 dan hasil Uji variasi sumber sinar (lampu) yang digunakan menunjukkan bahwa penggunaan sinar UV-Vis memberikan respon % degradasi *methylene blue* lebih tinggi dibanding sinar UV, sinar *visible*.

DAFTAR PUSTAKA

- [1] Dwijayanti, U., Gunawan, G., Widodo, D. S., Haris, A, Suyati, L., dan Lusiana, R. (2020). Adsorpsi Methylene Blue (MB) Menggunakan Abu LayangmBatubara Teraktivasi Larutan NaOH. Analit: Analytical and Enviromental Chemistry. 5 (1): 1-14.
- [2] Lestari, Y. D., Wardhani, S., & Khunur, M. M. (2015). Degradasi Methylene Blue Menggunakan Fotokatalis $\text{TiO}_2\text{-N}/\text{Zeolit}$

- dengan Sinar Matahari. *Kimia.Studentjournal*, 1(1), 592–598.
- [3] Abdelwahab, O., Amin, N.K., El-Ashtoukhy, E.S.Z., 2009. Electrochemical removal of phenol from oil refinery wastewater. *J. Hazard. Mater.* 163, 711–716.
- [4] Safni, S., Anggraini, D., Wellia, D., Khoiriah, K., 2015. Degradation of direct red-23 and direct violet dyes by ozonolysis and photolysis methods with uv light and solar irradiation using N-doped TiO₂ Catalyst. *J. Litbang Ind.* 5, 123–130.
- [5] Safni, M., Putri, R.A., Wellia, D.V., Septiani, U., 2017. Photodegradation of Orange F3R Dyes : Effect of light sources and the addition of C, N- codoped TiO₂. 9, 1–5.
- [6] Amelia, F. (2016). Degradasi Zat Warna Rhodamin B Secara Sonolisis Menggunakan Katalis ZnO-H₂O₂. *Jurnal Dimensi.* 5(1): 1-11
- [7] Sholihah, L. K. (2010). Sintesis dan Karakteristik Partikel Nano Fe₃O₄ yang Berasal Dari Pasir Besi dan Fe₃O₄ Bahan Komersial (Aldrich). Institut Teknologi November.
- [8] Taib, S., dan Suharyadi, E. (2015). Sintesis Nanopartikel Magnetite (Fe₃O₄) Dengan Template Silika (SiO₂) dan Karakterisasi Sifat Kemagnetannya. *Indonesian Journal Of Applied Physics.* 5(1): 23-30
- [9] Bahtiar, S. Taufiq, A. Dan Sunaryono. (2017). Preparasi dan Karakteristik Struktur Nanokomposit Fe₃O₄/ZnO Dengan Menggunakan Metode Kopesipitasi. Seminar Nasional Fisika.
- [10] Feng, X., Guo, H., Patel, K., Zhou, H., dan Lou, X. (2014). *High Performace, Recoverable Fe₃O₄-ZnO Nanoparticles For Enchanced Photocatalytic Degradation Of Phenol.* *Chmeical Engineering Journal.* 244(15): 327-334
- [11] Adhikari, S., Chandra, K.S., Do-Heyoung, K., Madras, G., dan Sarkar, D. (2018). *Understanding The Morphological Effects Of WO₃ Photocatalysts For The Degradation Of Organic Pollutants.* *Advanced Powder Technology.* 27(7): 1591-1600
- [12] Kalim, I. (2014). Preparasi Karakterisasi dan aktivitas Fotokatalitik Nanopartikel *Coupled* Oksida Besi *Magnetite* dan oksida Seng Untuk Pewarna Organik *Methylene Blue*. Universitas Indonesia