

PENGARUH ENERGI AKTIVASI TERHADAP AKTIVITAS NANOPARTIKEL $ZnFe_2O_4$ PADA *ADVANCED OXIDATION PROCESSES* (AOPs) SEBAGAI PENGURAI RHODAMINE B

Kadarisman dan Iis Nurhasanah*

Departemen Fisika, Universitas Diponegoro, Semarang

*Korespondensi penulis, Email: nurhasanah@fisika.fsm.undip.ac.id

Received: 11 Desember 2020; revised: 22 Januari 2021; accepted: 29 Januari 2021

ABSTRACT

Advanced Oxidation Processes (AOPs) is one of the methods used to treat organic dye waste. Powder-based AOPs as photocatalyst have disadvantages due to surface adsorption and agglomeration, thereby reducing the percentage of dye decomposition. In this study, the addition of chemical energy (photo-Fenton-like) and ultrasonic waves (sono-photocatalyst) in the photocatalyst process was used to increase the activity of powder-based photocatalyst material as a decomposer of Rhodamine B organic dye. The photocatalyst material used was $ZnFe_2O_4$ nanoparticles synthesized using precipitation method with a calcination temperature of $700^\circ C$ for 3 hours. The combination of light energy (4.69 eV) and chemical energy (44 meV) in the photo-Fenton-like process showed the highest percentage of Rhodamine B decomposition (70%). The use of ultrasonic energy (28 meV) in the sono-photocatalyst process increases the rate of decomposition of RhB by 2 times. The addition of chemical energy (44 meV) increased the photocatalyst activity of $ZnFe_2O_4$ nanoparticles on decomposition of RhB by 8 times. The results showed that the addition of chemical energy to the photocatalyst activity of $ZnFe_2O_4$ was much more efficient than the addition of ultrasonic energy.

Keyword : AOPs, nanopartikel $ZnFe_2O_4$, fotokatalis, foto-Fenton-like, sono-fotokatalis

ABSTRAK

Advanced Oxidation Processes (AOP) merupakan salah satu metode yang digunakan untuk mengolah limbah pewarna organik. AOP berbasis serbuk sebagai fotokatalis memiliki kekurangan akibat adsorpsi permukaan dan aglomerasi, sehingga mengurangi persentase penguraian zat pewarna. Pada penelitian ini penambahan energi kimia (photo-Fenton-like) dan gelombang ultrasonik (sono-fotokatalis) pada proses fotokatalis digunakan untuk meningkatkan aktivitas material fotokatalis berbasis serbuk sebagai pengurai zat pewarna organik Rhodamine B. Material fotokatalis yang digunakan berupa nanopartikel $ZnFe_2O_4$ yang disintesis menggunakan metode presipitasi dengan temperatur kalsinasi $700^\circ C$ selama 3 jam. Penggabungan energi cahaya (4,69 eV) dan energi kimia (44 meV) pada proses Photo-Fenton-like menunjukkan persentase penguraian Rhodamine B tertinggi (70%). Penggunaan energi ultrasonik (28 meV) pada proses sono-fotokatalis meningkatkan laju penguraian RhB sebesar $2\times$. Penambahan energi kimia (44 meV) meningkatkan aktivitas nanopartikel $ZnFe_2O_4$ pada penguraian RhB sebesar $8\times$. Hasil penelitian menunjukkan penambahan energi kimia pada aktivitas fotokatalis nanopartikel $ZnFe_2O_4$ jauh lebih efisien dibandingkan penambahan energi ultrasonik.

Kata kunci : AOPs, nanopartikel $ZnFe_2O_4$, fotokatalis, foto-Fenton-like, sono-fotokatalis

PENDAHULUAN

Saat ini, metode *Advanced Oxidation Processes* (AOPs) semakin dikembangkan, sebagai teknologi alternatif untuk mengurangi dampak pencemaran air dari limbah pewarna organik maupun anorganik [1]. Metode AOPs mengurai pewarna melalui interaksi radikal hidroksil dengan zat pewarna dalam reaksi redoks, sehingga pewarna organik terurai menjadi CO_2 dan endapan garam [2]. Berdasarkan proses pembentukan radikal hidroksil, AOPs terbagi menjadi tiga sistem. Sistem pertama menggunakan reaksi kimia yaitu ozonasi dan reaksi Fenton menggunakan H_2O_2 , sistem kedua menggunakan proses fotokatalitik yaitu fotokatalis dan foto-Fenton, dan sistem ketiga menggunakan pemecahan H_2O secara langsung dengan radiasi sinar gamma, berkas elektron, kavitas akustik gelombang ultrasonik dan elektrolisis [3]. Setiap sistem AOPs tersebut memiliki kelebihan dan kekurangan. Khususnya, AOPs yang menggunakan material serbuk memiliki kendala dalam hal pemisahan material tersebut setelah proses penguraian pewarna selesai. Oleh karena itu, dikembangkan material magnetik sebagai material AOPs yang dapat dipisahkan menggunakan medan magnetik luar.

Nanopartikel $ZnFe_2O_4$ merupakan material magnetik yang memiliki potensi aplikasi sebagai material pada metode AOPs [4]. Nanopartikel $ZnFe_2O_4$ memiliki energi celah pita $\sim 1,8$ - $2,4$ eV sehingga berpotensi sebagai fotokatalis. Potensi lainnya adalah keberadaan Fe^{3+} pada permukaan nanopartikel $ZnFe_2O_4$ dapat diaplikasikan sebagai *Photo-Fenton* dan *Fenton-like* [5]. Penguraian pewarna dengan proses fotokatalisis tergantung pada efektifitas penyerapan cahaya oleh $ZnFe_2O_4$. Proses

penyerapan dapat menurun akibat penumpukan adsorbat zat pewarna pada permukaan nanopartikel $ZnFe_2O_4$, sehingga membatasi aktivitas fotokatalisnya. Di sisi lain, penguraian pewarna pada proses *Fenton-like* tergantung pada ambang batas konsentrasi hidrogen peroksida (H_2O_2) dan suhu reaksi.

Keterbatasan penggunaan nanopartikel $ZnFe_2O_4$ sebagai pengurai zat pewarna dapat diatasi dengan penggunaan gelombang ultrasonik. Penggunaan gelombang ultrasonik dapat menghasilkan tumbukan antar partikel yang dapat melepaskan adsorbat pada permukaan nanopartikel $ZnFe_2O_4$. Selain itu, gelombang ultrasonik dapat membentuk kavitas akustik yang menghasilkan energi panas dan pembentukan H_2O_2 . Kombinasi gelombang ultrasonik dengan nanopartikel $ZnFe_2O_4$ berpotensi untuk mengurai pewarna organik melalui proses *Fenton-like* [3,6,7]. Pada penelitian ini, potensi nanopartikel $ZnFe_2O_4$ sebagai material AOPs dievaluasi berdasarkan energi aktivasi proses penguraian zat pewarna Rhodamine B (RhB). Aktivitas nanopartikel $ZnFe_2O_4$ dalam mengurai RhB diamati dengan membandingkan energi aktivasi berupa energi cahaya melalui proses fotokatalis, gabungan energi cahaya dengan energi *acoustic* melalui proses sonofotokatalis, serta gabungan energi cahaya dan energi kimia melalui proses *Photo-Fenton-like*.

METODE PENELITIAN

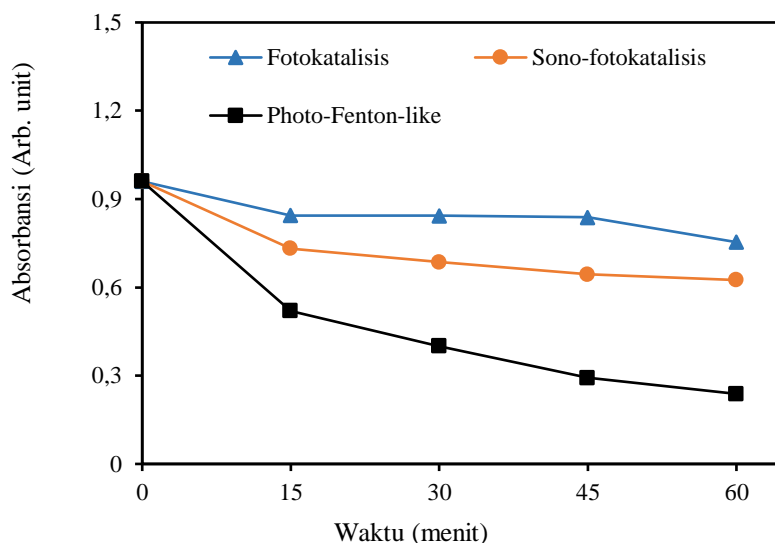
Nanopartikel $ZnFe_2O_4$ yang digunakan pada penelitian ini disintesis menggunakan metode presipitasi pada pH 10 dan kalsinasi pada temperatur $700^\circ C$ selama 3 jam [8,9]. Pengujian penguraian Rhodamine B (RhB)

oleh nanopartikel ZnFe_2O_4 dilakukan melalui proses fotokatalis, sonofotokatalis dan *Photo-Fenton-like* yang diawali dengan membuat larutan RhB 10 ppm dengan pelarut aquades. Selanjutnya 150 ml larutan RhB dicampurkan dengan nanopartikel ZnFe_2O_4 sebanyak 75 mg dan di-*stirrer* selama 30 menit dalam keadaan gelap. Kemudian pengujian aktivitas fotokatalis nanopartikel ZnFe_2O_4 di bawah penyinaran lampu UV-C 24 Watt ($E \sim 4,69 \text{ eV}$) sambil di-*stirrer*. Pengujian sonofotokatalis menggunakan langkah kerja serupa dengan uji fotokatalis, namun digunakan *ultrasonic cleaner* dengan frekuensi 40 KHz ($E \sim 28 \text{ meV}$) sebagai sumber gelombang ultrasonik. Pada pengujian aktivitas *Photo-Fenton-like* langkah kerja seperti pengujian aktivitas fotokatalis, yang membedakan adalah penambahan H_2O_2 25 mM sebanyak 0,3 ml ($E \sim 44 \text{ meV}$) dan di-*stirrer* dalam keadaan gelap selama 30 menit. Selanjutnya larutan disinari dengan lampu UV-C (24 Watt). Semua proses tersebut dilakukan selama 60 menit dengan interval pengambilan sampel selama 15 menit sebanyak 10 ml. Nanopartikel ZnFe_2O_4 dalam sistem

fotokatalis, *Photo-Fenton like* dan sonofotokatalis dipisahkan dari larutan menggunakan *centrifuge* selama 10 menit. Selanjutnya, larutan absorbansi RHB diuji menggunakan spektrometer UV-vis.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Penguraian RhB melalui proses fotokatalis, sono-fotokatalis dan *Photo-Fenton-like* dapat dilihat dari penurunan absorbansi RhB terhadap lama waktu proses. Gambar 1 menunjukkan absorbansi RhB untuk setiap lama waktu proses. Ketiga proses menghasilkan penurunan absorbansi terhadap waktu. Hal ini menunjukkan bahwa ketiga proses dapat mengurai RhB. Proses *Photo-Fenton-like* menghasilkan penurunan absorbansi paling tinggi, diikuti oleh proses sono-fotokatalis dan yang paling rendah adalah proses fotokatalis. Penurunan absorbansi mengindikasikan penurunan konsentrasi RhB yang bersesuaian dengan persentase penguraian RhB dari setiap proses.



Gambar 1. Absorbansi RhB untuk setiap lama waktu proses fotokatalisis, sono-fotokatalis dan *Photo-Fenton-like* menggunakan nanopartikel ZnFe_2O_4 .

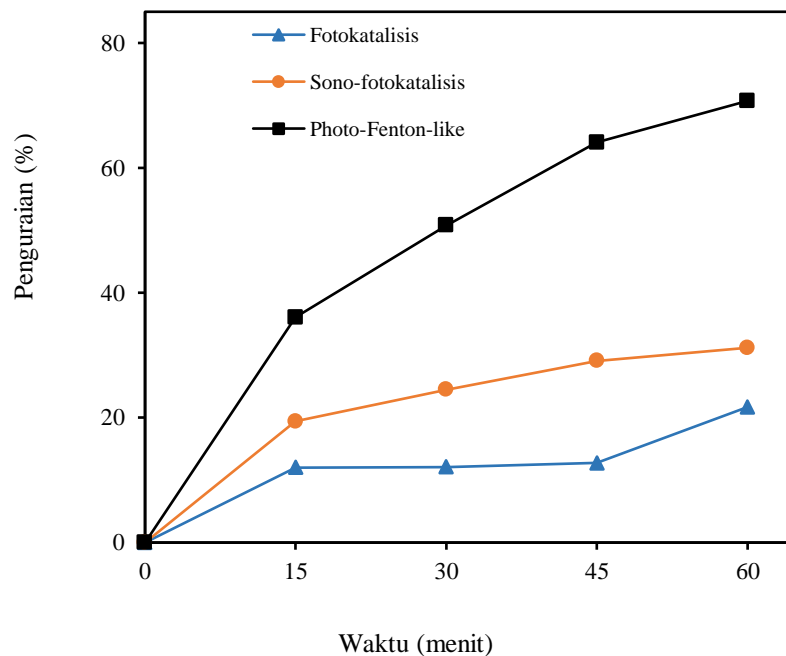
Persentase penguraian RhB untuk setiap proses menggunakan nanopartikel ZnFe_2O_4 dihitung menggunakan Persmaan 1.

$$\text{Penguraian (\%)} = \frac{A_o - A_t}{A_o} \times 100 \quad (1)$$

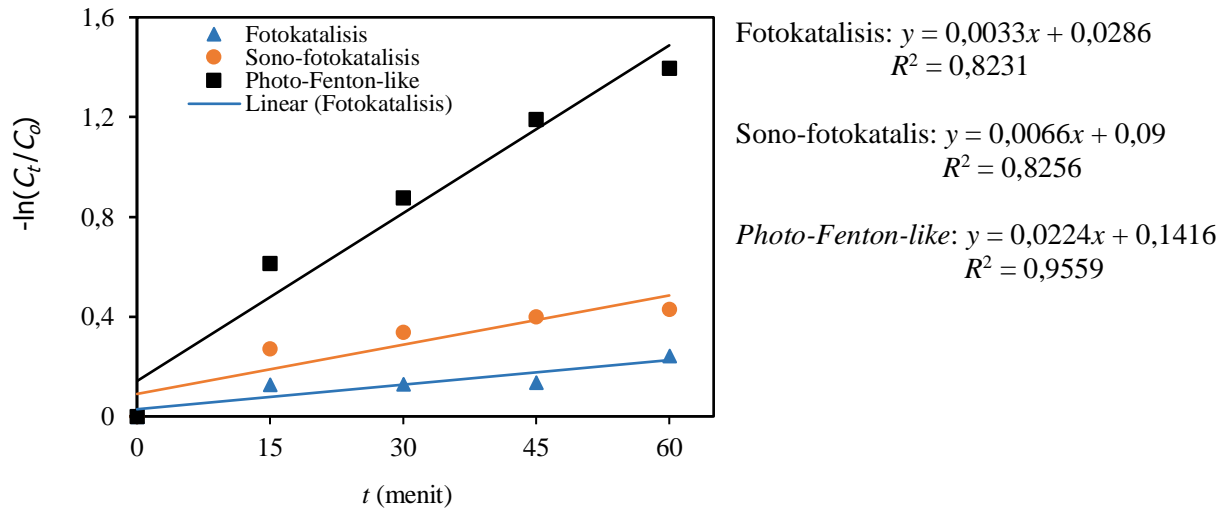
dengan A_o dan A_t adalah absorbansi RhB sebelum dan setelah proses penguraian selama waktu t . Ketiga proses menunjukkan persentase penguraian RhB yang semakin besar dengan penambahan waktu, seperti tampak pada Gambar 2. Kecenderungan peningkatan persentase penguraian RhB hampir sama pada ketiga proses. Persentase penguraian yang besar terjadi pada 15 menit pertama. Proses *Photo-Fenton-like* menghasilkan persentase penguraian paling tinggi dibandingkan dengan kedua proses lainnya. Proses *Photo-Fenton-like* menghasilkan lebih banyak radikal hidroksil yang berinteraksi dengan RhB dibandingkan dengan kedua proses lainnya, sehingga dapat mengurai RhB lebih tinggi yaitu 70%.

Penguraian RhB pada proses sono-fotokatalisis sebesar 31% lebih tinggi dibandingkan dengan proses fotokatalisis. Hal tersebut disebabkan oleh terdispersinya nanopartikel akibat gelombang ultrasonik.

Nanopartikel yang terdispersi memiliki luas permukaan yang berinteraksi lebih besar dibandingkan yang tidak terdispersi. Luas permukaan yang berinteraksi dipengaruhi tingkat dispersi dan luas permukaan spesifik nanopartikel [10]. Luas permukaan spesifik nanopartikel ZnFe_2O_4 sebesar $9,78 \text{ m}^2/\text{g}$ yang merupakan penjumlahan dari *multipore area* dengan *external surface area*. Selain itu, nanopartikel ZnFe_2O_4 memiliki pori-pori meso [11]. Pori-pori meso memiliki karakteristik dapat menimbulkan kondensasi kapiler, sehingga RhB yang menempel pada pori akan sulit terdesorpsi kembali. Hal tersebut menyebabkan pengecilan luas permukaan reaksi akibat *multipore area* yang tertutupi oleh partikel RhB, sehingga peningkatan persentase penguraian RhB



Gambar 2. Presentase penguraian RhB melalui proses fotokatalisis, sono-fotokatalisis dan *Photo-Fenton-like* menggunakan nanopartikel ZnFe_2O_4 .



Gambar 3. Model kinetika pseudo orde-1 proses fotokatalisis, sonofotokatalisis dan *Photo-Fenton-like* menggunakan nanopartikel ZnFe₂O₄.

setiap interval waktu semakin kecil. Namun demikian, pemberian gelombang ultrasonik dapat meningkatkan aktivitas nanopartikel ZnFe₂O₄ dalam mengurai RhB dengan mencegah sedimentasi dan menambah luas permukaan reaksi dibandingkan yang tidak menggunakan ultrasonik.

Penguraian RhB melalui proses fotokatalis, sono-fotokatalis dan *Photo-Fenton-like* menggunakan nanopartikel ZnFe₂O₄ dianalisis berdasarkan model kinetika pseudo orde-1 yang dituliskan pada Persamaan 2.

$$\ln\left(\frac{C_t}{C_0}\right) = -kt \quad (2)$$

dengan, C₀ dan C_t adalah konsentrasi RhB sebelum dan setelah proses penguraian t menit, k adalah konstanta laju reaksi, dan t adalah lama waktu proses penguraian. Regresi linier pada Gambar 3 memberikan koefisien korelasi R² antara 0,82 sampai 0,96. Nilai tersebut menunjukkan kecocokan yang baik antara data eksperimen dengan model kinetika pseudo orde-1. Gradien persamaan

linier menyatakan konstanta laju penguraian RhB. Konstanta laju penguraian RhB untuk proses fotokatalisis, sono-fotokatalisis dan *Photo-Fenton like* berturut-turut adalah 3,3 × 10⁻³/menit, 6,6 × 10⁻³/menit dan 2,24 × 10⁻²/menit. Penambahan gelombang ultrasonik meningkatkan laju penguraian sebesar 2×, sedangkan penambahan energi kimia meningkatkan laju penguraian hampir 8× pada aktivitas fotokatalis nanopartikel ZnFe₂O₄.

KESIMPULAN

Nanopartikel ZnFe₂O₄ yang disintesis menggunakan metode presipitasi dengan temperatur kalsinasi 700°C telah diamati sebagai material AOPs untuk penguraian RhB. Penggunaan energi cahaya dan energi kimia pada proses *Photo-Fenton-like* menunjukkan persentase penguraian RhB tertinggi (70%). penggunaan energi gelombang ultrasonik meningkatkan presentase penguraian RhB sekitar 10% pada aktivitas fotokatalis berbasis serbuk

nanopartikel $ZnFe_2O_4$. Proses *Photo-Fenton-like* memiliki laju penguraian RhB $8\times$ lebih besar dari proses fotokatalisis. Aktivitas fotokatalis nanopartikel $ZnFe_2O_4$ meningkat lebih besar dengan penambahan energi kimia dibandingkan dengan energi ultrasonik.

DAFTAR PUSTAKA

- [1] Wang M., Liu X., Pan B., Zhang S. Photodegradation of acid orange 7 in a UV/acetylacetone process. *Chemosphere*. 2013;93(11):2877-2882.
- [2] Cai C, Zhang, Z, Liu J, Shan N, Zhang H, Dionysiou DD. Visible light-assisted heterogeneous Fenton with $ZnFe_2O_4$ for The degradation of orange II in water. *Applied Catalys B: Environmental*. 2016;182:456-468.
- [3] Deng Y, Zhao R. Advance oxidation processes (AOPs) in wastewater treatment. *Current Pollution Reports*. 2015;1:167-176.
- [4] Li X, Hou Y, Zhao Q, Teng W, Hu X, Chen G. Capability of novel $ZnFe_2O_4$ nanotube arrays for visible-light induced degradation of 4-chlorophenol. *Chemosphere*. 2011;82(4):581-586.
- [5] Pignatello JJ. Dark and photoassited Fe^{3+} catalyzed degradation of chlorophenoxy herbicides by Hydrogen Peroxide. *Environmental Science and Technology*. 1992;26:944-951.
- [6] Suslick KS. Ultrasound: Its chemical, physical, and biological effects. New York: VCH Publishers; 1988.
- [7] Margulis MA. Fundamental problems of sonochemistry and cavitation. *Ultrasonic Sonochemistry*. 1994;1(2):587-590.
- [8] Karnaji, Nurhasanah I. Photodegradation of Rhodamine B using $ZnFe_2O_4$ nanoparticles synthesized by precipitation method. *IOP Conference Series: Material Science and Engineering*. 2017;202:012044.
- [9] Nurhasanah I., Priyono, Karnaji, Richardina V. Fotokatalisis nanopartikel magnetis Zinc Ferrite dengan penyinaran cahaya UV dan cahaya tampak. *Jurnal Rekayasa Kimia dan Lingkungan*. 2018;13(1):33-39.
- [10] Lippens BC, de Boer JH. Studies on pore systems in catalysts: V. The t method. *Journal of Catalysis*. 1965;4(3):319-323.
- [11] Kadarisman K, Nurhasanah I. Analisis permukaan nanopartikel Ferit Seng berdasarkan adsorpsi gas Nitrogen. *Berkala Fisika*. 2020;23(3):78-82.