

SINTESIS, KARAKTERISASI DAN UJI AKTIFITAS FOTOKATALITIK NANOKOMPOSIT $\text{TiO}_2\text{-ZnFe}_2\text{O}_4$

Dian Degusty, Rahmayeni*, Syukri Arief

Laboratorium Kimia Material Jurusan Kimia FMIPA, Universitas Andalas.

*e-mail: rahmayenni83@yahoo.com

Jurusan Kimia FMIPA Unand, Kampus Limau Manis, 25163

Abstract

$\text{TiO}_2\text{-ZnFe}_2\text{O}_4$ nanocomposite photocatalyst has been successfully synthesized by coprecipitation/hydrolysis method. The nanocomposites were characterized by Scanning Electron Microscopy-Electron Dispersive X-Ray (SEM-EDX), X-Ray Diffraction (XRD), and Vibrating Sample Magnetometer (VSM). SEM images show that the $\text{TiO}_2\text{-ZnFe}_2\text{O}_4$ nanocomposite (1:0,1) has homogenous surface and particle size. XRD pattern show that the highest intensity of anatase was $\text{TiO}_2\text{-ZnFe}_2\text{O}_4$ nanocomposite (1:0,1) with highest calcination temperature, 600°C at $2\theta = 25,26^\circ$. The present of ZnFe_2O_4 prevent transformation of anatase to rutil. ZnFe_2O_4 showed the peaks at $2\theta = 53,9^\circ$ and $62,8^\circ$. Magnetic properties analysis indicated that $\text{TiO}_2\text{-ZnFe}_2\text{O}_4$ nanocomposite has soft magnetic property than ZnFe_2O_4 . Photocatalytic activity of $\text{TiO}_2\text{-ZnFe}_2\text{O}_4$ nanocomposites in degradation of Rhodamine B under solar light irradiation showed higher activity than ZnFe_2O_4 and TiO_2 synthesized.

Keyword : nanocomposite, $\text{TiO}_2\text{-ZnFe}_2\text{O}_4$, degradation, Rhodamine B

1. Pendahuluan

Pemanfaatan proses fotokatalitik dapat menjadi solusi dalam pemecahan masalah lingkungan seperti pengelolaan limbah cair¹. Diantara beberapa katalis, titanium dioksida (TiO_2) merupakan fotokatalis yang telah diuji aktifitas fotokatalitiknya dalam mendegradasi polutan-polutan organik maupun anorganik dalam air limbah². TiO_2 memiliki aktivitas fotokatalitik yang tinggi, stabil, tidak beracun, memiliki efek antimikroba, antikotor, dan lain-lain³.

TiO_2 aktif pada penyinaran sinar UV (λ 200 - 400 nm). Oleh sebab itu TiO_2 tidak efektif dimanfaatkan pada sinar matahari karena kandungan sinar UV dalam matahari kurang dari 5%. Agar TiO_2 dapat dimanfaatkan dalam sinar tampak (matahari) maka daerah penyerapan sinarnya dapat digeser dengan memodifikasi TiO_2 dengan material lainnya. Nocun dan Kwashjy telah melakukan pendopingan vanadium-perak pada TiO_2 lapisan tipis dengan metode sol-gel untuk memperluas penyerapan ke daerah sinar

tampak untuk proses fotokatalitik yang lebih baik².

Cara lain untuk modifikasi titanium dioksida sebagai fotokatalis adalah dengan mendopingnya dengan partikel-partikel magnetik, seperti $\square\text{-Fe}_2\text{O}_3$ dan Fe_3O_4 . Namun, pendopingan dengan partikel ini kurang berhasil karena partikel yang dihasilkan tidak stabil dan tidak dapat dipisahkan atau digunakan kembali. Maka dari itu untuk menghasilkan fotokatalis yang dapat digunakan kembali dan memiliki kemampuan fotokatalitik yang tinggi, dapat disintesis $\text{TiO}_2\text{-MFe}_2\text{O}_4$. Seperti halnya yang dilakukan Rahmayeni dkk yaitu sintesis $\text{TiO}_2\text{-nikel ferrit}$ ($\text{TiO}_2\text{-NiFe}_2\text{O}_4$) dengan metode kopresipitasi yang menghasilkan fotokatalis yang aktif pada sinar matahari dan memiliki sifat magnet yang kuat⁴. Selain itu, Li dkk juga mendoping TiO_2 dengan CoFe_2O_4 dengan metoda sol gel dan electrospinning⁵. Sifat magnetik yang dimiliki fotokatalis dapat membantu proses pemisahan fotokatalis tersebut dengan menggunakan magnet. Namun jenis material magnetik dan

kestabilannya mempengaruhi sifat magnetik yang akan dihasilkan⁶.

Pada penelitian ini dilakukan sintesis $\text{TiO}_2\text{-MFe}_2\text{O}_4$ dan uji fotokatalitiknya dilakukan pada sinar matahari dalam degradasi Rodamin B. M yang digunakan dalam pendopingan $\text{TiO}_2\text{-MFe}_2\text{O}_4$ adalah logam Zn. ZnFe_2O_4 telah dikenal karena sifat magnetiknya dan merupakan fotokatalis yang aktif pada penyinaran dengan panjang gelombang lebih kecil dari 652 nm⁷. Sebelumnya telah pernah dilakukan penelitian tentang sintesis $\text{TiO}_2\text{-ZnFe}_2\text{O}_4$ dengan metode sol-gel⁸. Namun, $\text{TiO}_2\text{-ZnFe}_2\text{O}_4$ yang dihasilkan dengan metode ini tidak halus. Maka dari itu, dalam penelitian ini nanokomposit $\text{TiO}_2\text{-ZnFe}_2\text{O}_4$ disintesis dengan metode kopresipitasi/hidrolisis karena metode pengerjaan sederhana dan diharapkan dapat menghasilkan nanokomposit yang murah dan ukuran partikel yang lebih halus.

Nanokomposit yang dihasilkan kemudian dikarakterisasi dengan beberapa peralatan seperti Scanning Electron Microscope-Electron Dispersive X-Ray (SEM-EDX), X-Ray Diffraction (XRD), dan Vibrating Sample Magnetometer (VSM) yang tujuannya untuk mempelajari morfologi, struktur, ukuran dan sifat magnetik dari nanokomposit tersebut. Selanjutnya dilakukan uji aktivitas fotokatalitik nanokomposit yang dihasilkan terhadap degradasi zat warna Rodamin B dengan bantuan sinar matahari.

2. Metodologi Penelitian

2.1. Bahan kimia, peralatan dan instrumentasi

Bahan yang digunakan adalah $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Merck), $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (Merck), isopropanol p.a, NH_4OH 25% (Merck), titanium isopropoksida (TIP) 97% (Sigma-Aldrich), NaOH (Merck), Rodamin B, aquabides, dan aquades.

Peralatan yang digunakan adalah: beberapa peralatan gelas, *hot plate stirrer*, timbangan analitik, cawan penguap, *furnace*, oven, pH meter, aluminium foil, dan *autoclave*. Instrumen yang digunakan adalah spektrofotometer UV-Vis, XRD (Phillips X'pert Powder, PANalytical) dengan sumber

target $\text{CuK}\alpha$), SEM - EDX (Phenom, Pro-X), dan VSM (OXFORD VSM 1.2H).

2.2. Prosedur penelitian

2.2.1. Sintesis nanokomposit $\text{TiO}_2\text{-ZnFe}_2\text{O}_4$

Pembuatan nanokomposit $\text{TiO}_2\text{-ZnFe}_2\text{O}_4$ dilakukan dengan metode kopresipitasi/hidrolisis. Sebanyak 0,404 g $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ dilarutkan dalam 20 mL isopropanol dan 0,131 g $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ dilarutkan dalam 10 mL isopropanol. Larutan Fe nitrat dan M nitrat dicampur dengan perbandingan mol $\text{Fe:M} = 2:1$. Campuran tersebut dipanaskan pada temperatur 65°C dengan proses stirrer yang tetap selama 30 menit. Kemudian, pH campuran dinaikkan menjadi 6,5 dengan penambahan NH_4OH 2M, dilanjutkan dengan penambahan 20 mL akuades dan distirer selama 45 menit. Setelah itu, ditambahkan larutan TIP dalam alkohol dengan perbandingan 1:2. Larutan TIP/alkohol ditambahkan tetes demi tetes ke dalam campuran dan distirer lagi pada suhu 65°C selama 90 menit. Campuran dipanaskan pada temperatur 120°C. Setelah dipanaskan didapatkan campuran logam berbentuk bongkahan-bongkahan lalu digerus sampai halus dan dikalsinasi dengan variasi temperatur kalsinasi 450°C, 500°C, 550°C, 600°C selama 3 jam.

2.2.2. Sintesis nanokomposit ZnFe_2O_4

Pembuatan nanokomposit ZnFe_2O_4 dilakukan dengan metode hidrotermal. Sebanyak 2,6 gram $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ dan 8,1 gram $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ dilarutkan dalam 100 ml akuabides. Larutan ini ditambahkan larutan NaOH 2M dan tetap diaduk hingga mencapai pH 12. Hasilnya berupa suspensi dan ditempatkan pada autoclave dan dipanaskan pada suhu 180°C selama 5 jam. Nanokomposit ZnFe_2O_4 yang dihasilkan dicuci dengan akuabides kemudian dikeringkan pada suhu 60°C selama 3 jam.

2.2.3 Uji Aktifitas Fotokatalitik Nanokomposit $\text{TiO}_2\text{-ZnFe}_2\text{O}_4$

Rhodamin B ditimbang sebanyak 0,005 g, dilarutkan dengan akuades dalam labu 1000 mL dan didapatkan konsentrasi larutan 5

ppm. Larutan tersebut diambil 20 mL dan ditambahkan 0,02 g nanokomposit $\text{TiO}_2\text{-MFe}_2\text{O}_4$. Campuran tersebut kemudian disinari di bawah sinar matahari dengan variasi lama penyinaran 0, 1, 2 dan 3 jam. Setelah dilakukan penyinaran, campuran dipisahkan dari katalis dan diukur serapan larutan dengan menggunakan spektrofotometer UV-Vis. Hal yang sama dilakukan untuk nanokomposit ZnFe_2O_4 . Untuk larutan tanpa katalis, 20 mL larutan Rhodamin B 5 ppm disinari dibawah sinar matahari dengan variasi lama penyinaran 0, 1, 2 dan 3 jam lalu diukur serapan larutan dengan menggunakan spektrofotometer UV-Vis untuk mengetahui banyaknya Rhodamin B yang terdegradasi.

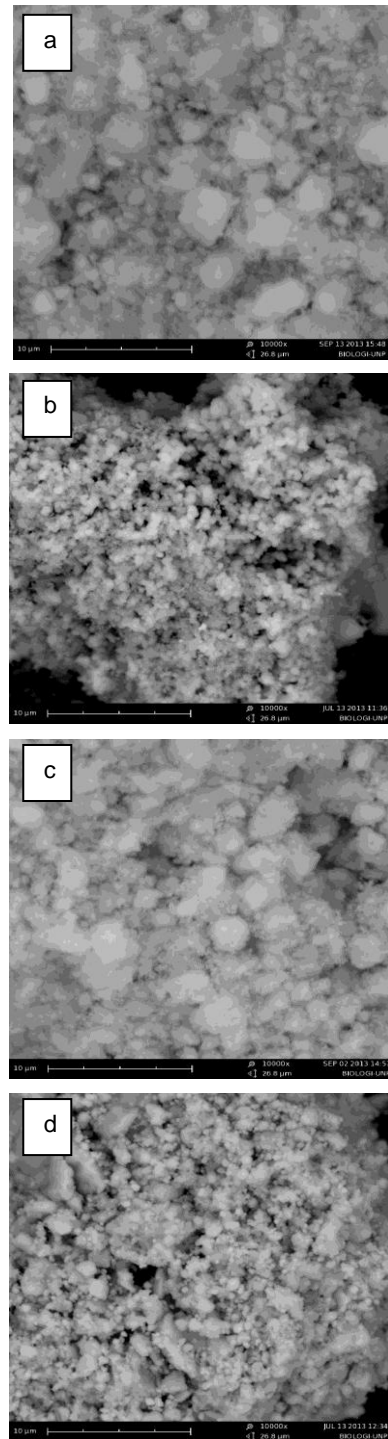
3. Hasil dan Pembahasan

3.1. Analisis SEM-EDX

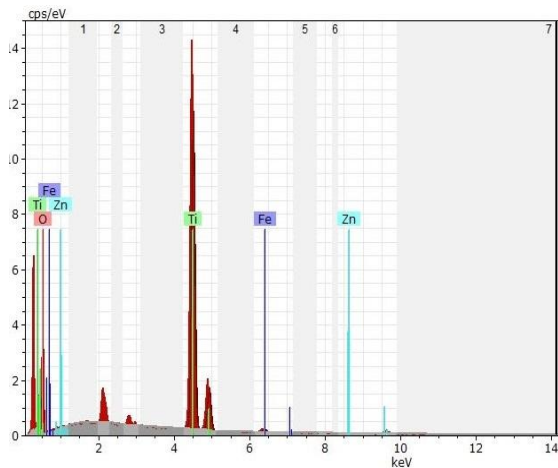
Morfologi permukaan nanokomposit yang dihasilkan diamati dari foto SEM dan unsur yang terkandung dalam nanokomposit diketahui dari hasil analisis EDX.

Permukaan nanokomposit $\text{TiO}_2\text{-ZnFe}_2\text{O}_4$ 1:0,1 berbentuk butir-butir halus dan memiliki banyak pori jika dibandingkan dengan nanokomposit lainnya. Permukaan yang halus ini memberikan pengaruh baik terhadap aktifitas fotokatalitik nanokomposit $\text{TiO}_2\text{-ZnFe}_2\text{O}_4$. Ukuran partikel nanokomposit $\text{TiO}_2\text{-ZnFe}_2\text{O}_4$ dengan variasi konsentrasi 1:0,01, 1:0,1, dan 1:0,3 memiliki kisaran 0,8-2,7 μm , 0,3-0,9 μm , dan 0,9-2,3 μm . Sedangkan ukuran partikel ZnFe_2O_4 yaitu 0,5-1 μm .

Komposisi unsur-unsur penyusun nanokomposit $\text{TiO}_2\text{-ZnFe}_2\text{O}_4$ dianalisa dengan EDX (gambar 2). Ada 4 unsur yang ditemukan dalam nanokomposit $\text{TiO}_2\text{-ZnFe}_2\text{O}_4$, yaitu Ti, Zn, Fe, dan O dengan komposisi berturut-turut 46,79%, 0,64%, 0,99%, dan 51,58%.



Gambar 1. Foto SEM a. $\text{TiO}_2\text{-ZnFe}_2\text{O}_4$ 1:0,01, b. $\text{TiO}_2\text{-ZnFe}_2\text{O}_4$ 1:0,1, c. $\text{TiO}_2\text{-ZnFe}_2\text{O}_4$ 1:0,3, d. ZnFe_2O_4 .

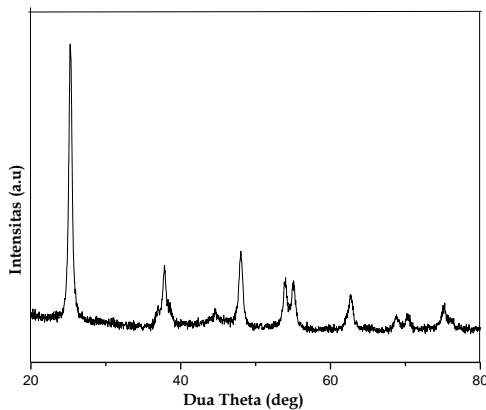


Gambar 2. Analisis EDX dari nanokomposit $\text{TiO}_2\text{-ZnFe}_2\text{O}_4$ (1:0.1) suhu kalsinasi 550°C

3.2 Analisis XRD

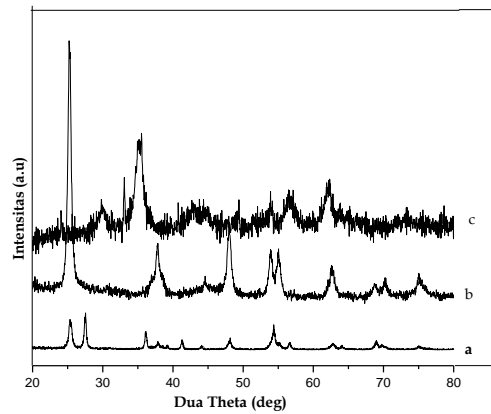
Analisis XRD dilakukan untuk mengetahui susunan atom dalam suatu material kristalin sehingga diketahui struktur, dan ukuran kristalnya.

Pola XRD nanokomposit $\text{TiO}_2\text{-ZnFe}_2\text{O}_4$ 1:0,1 (gambar 3) memperlihatkan puncak-puncak yang terbentuk menunjukkan TiO_2 anatase, yaitu pada $2\theta = 25,2^\circ, 37,8^\circ, 44,6^\circ, 48,0^\circ, 53,9^\circ,$ dan $62,8^\circ$ yang sesuai dengan JCPDS no. 01-072-7058. Adanya TiO_2 anatase ini memberikan pengaruh baik terhadap aktifitas fotokatalitik nanokomposit yang dihasilkan. Puncak oksida logam ZnFe_2O_4 ditunjukkan pada $2\theta = 53,8^\circ$ dan $62,7^\circ$ sesuai dengan JCPDS no. 00-001-1109.



Gambar 3. Pola XRD nanokomposit $\text{TiO}_2\text{-ZnFe}_2\text{O}_4$ 1:0,1. Suhu kalsinasi 550°C

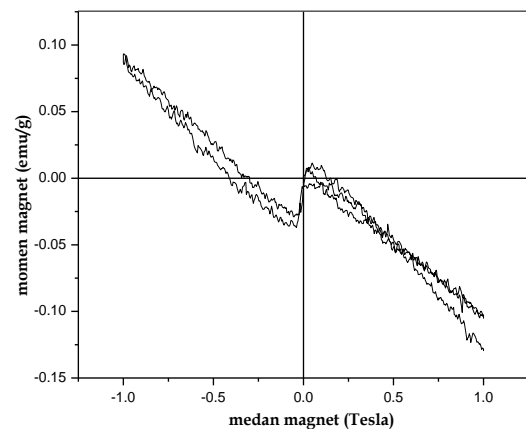
Keberadaan oksida logam ZnFe_2O_4 bisa menahan pembentukan TiO_2 rutil jika disintesis pada suhu tinggi (gambar 4). Pola XRD TiO_2 hasil sintesis pada suhu 500°C (gambar 4a) menunjukkan adanya rutil pada $2\theta = 27,9^\circ, 41,4^\circ, 44,9^\circ, 54,6^\circ, 69,8^\circ$ sesuai dengan JCPDS no. 01-082-0514 dan anatase pada $2\theta = 25,3^\circ, 36,9^\circ, 37,8^\circ, 48,0^\circ, 53,9^\circ, 68,7^\circ,$ dan $75,0^\circ$ sesuai dengan JCPDS no. 01-072-7058. Puncak-puncak TiO_2 yang muncul pada pola b adalah anatase dengan intensitas tertinggi pada $2\theta = 25,3^\circ$. Puncak ZnFe_2O_4 yang ditunjukkan adalah pada $2\theta = 53,9^\circ$ dan $62,7^\circ$ sesuai dengan JCPDS no. 00-001-1109.



Gambar 4. Pola XRD a. TiO_2 hasil sintesis 500°C , b. nanokomposit $\text{TiO}_2\text{-ZnFe}_2\text{O}_4$ 1:0,3, c. ZnFe_2O_4

3.3 Analisis VSM

Sifat magnet nanokomposit yang dihasilkan bisa diketahui dari analisis VSM.



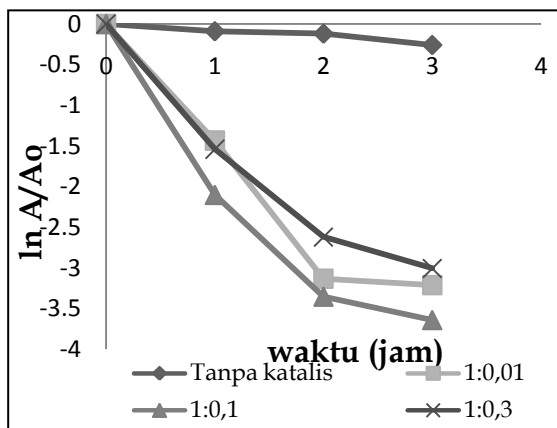
Gambar 5. Analisis VSM nanokomposit $\text{TiO}_2\text{-ZnFe}_2\text{O}_4$ 1:0,1 suhu kalsinasi 550°C

Nanokomposit $\text{TiO}_2\text{-ZnFe}_2\text{O}_4$ memiliki sifat magnet yang lemah (*soft magnetic*). Nilai kejenuhan magnetiknya kecil dari nol. Hal ini disebabkan karena konsentrasi partikel magnetik ZnFe_2O_4 yang terkandung didalam nanokomposit $\text{TiO}_2\text{-ZnFe}_2\text{O}_4$ sangat sedikit.

3.4 Uji Aktifitas Fotokatalitik

Uji aktifitas fotokatalitik nanokomposit yang dihasilkan dilakukan terhadap degradasi Rodamin B dengan bantuan sinar matahari pada lama penyinaran 1, 2, dan 3 jam.

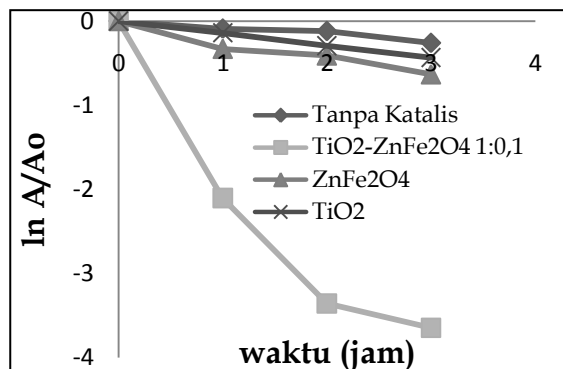
Gambar 6 memperlihatkan nanokomposit $\text{TiO}_2\text{-ZnFe}_2\text{O}_4$ 1:0,1 suhu kalsinasi 550°C memberikan aktifitas fotokatalitik terbaik terhadap degradasi Rodamin B dengan bantuan sinar matahari jika dibandingkan dengan dua konsentrasi lainnya. Nilai $\ln(A/A_0)$ nanokomposit $\text{TiO}_2\text{-ZnFe}_2\text{O}_4$ 1:0,01, 1:0,1, dan 1:0,3 pada lama penyinaran 3 jam adalah -3,214, -3,644, dan -3,0070. Aktifitas fotokatalitik ini didukung oleh analisis SEM, yang mana morfologi permukaan nanokomposit $\text{TiO}_2\text{-ZnFe}_2\text{O}_4$ 1:0,1 memiliki permukaan yang halus dan berpori banyak.



Gambar 6. Grafik nilai $\ln(A/A_0)$ degradasi rodamin B oleh nanokomposit $\text{TiO}_2\text{-ZnFe}_2\text{O}_4$ suhu kalsinasi 550°C dengan variasi konsentrasi (1:0,01, 1:0,1, 1:0,3)

Aktifitas fotokatalitik TiO_2 yang telah didoping dengan oksida logam ZnFe_2O_4 ini juga sangat baik jika dibandingkan dengan TiO_2 hasil sintesis dan ZnFe_2O_4 saja (gambar 7). Keberadaan oksida logam ZnFe_2O_4 dapat menggeser daerah penyerapan TiO_2 ke daerah

sinar tampak, selain itu juga dapat menahan pertumbuhan TiO_2 rutil. Maka dari itu, nanokomposit $\text{TiO}_2\text{-ZnFe}_2\text{O}_4$ aktif pada sinar matahari.



Gambar 7. Grafik nilai $\ln(A/A_0)$ degradasi rodamin B [a] $\text{TiO}_2\text{-ZnFe}_2\text{O}_4$ (1:0,1) dengan suhu kalsinasi 550°C , [b] ZnFe_2O_4 dan [c] TiO_2 hasil sintesis

4. Kesimpulan

Berdasarkan penelitian yang telah dilakukan dapat disimpulkan bahwa penambahan oksida logam terhadap nanokomposit $\text{TiO}_2\text{-ZnFe}_2\text{O}_4$ yang dihasilkan menyebabkan nanokomposit ini aktif pada sinar tampak (matahari). Uji aktifitas fotokatalitik menunjukkan nanokomposit $\text{TiO}_2\text{-ZnFe}_2\text{O}_4$ 1:0,1 suhu kalsinasi 550°C memberikan aktifitas yang baik.

5. Ucapan terima kasih

Penulis mengucapkan terimakasih kepada DIKTI yang telah mendanai penelitian ini melalui PKMP, analisis laboratorium jurusan kimia Universitas Andalas, dan semua pihak yang telah membantu penelitian ini.

Referensi

1. Fatimah, Is., **2012**, Composite of $\text{TiO}_2\text{-montmorillonite}$ from Indonesia and Its photocatalytic Properties in Methylene Blue and E.coli Reduction, *J. Mater. Environ. Sci*, Vol. 3, No. 5, pp. 983-992
2. Nocun, M., S. Kwashjy., **2012**, Preparation and Photocatalytic Activity of Vanadium/Silver doped TiO_2 thin films

- obtained by sol-gel method, *Optica applicata*, Vol.XLII, No.2
3. Abdullah, M., Khairurrijal, dan Hernawan, M., **2009**, Pendekatan Baru Penjernihan Air Limbah: Berbasis Nanomaterial dan Zero Energy, *Berita Penelitian ITB*.
 4. Rahmayeni, Syukri, A., Yeni, S., Rianda, R., and Zulhadjri, **2012**, Synthesis of Magnetic Nanoparticles of $\text{TiO}_2\text{-NiFe}_2\text{O}_4$: Characterization and Photocatalytic Activity On Degradation of Rhodmine B, *Indo. J. Chem*, Vol. 12, No. 3, pp. 229 - 234
 5. Ju Li, C., Jiao, N.W., Bin, W., Jian, R.G., Zhang, L., **2012**, A Novel Magnetically Separable $\text{TiO}_2/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ Nanofiber with High Photocatalytic Activity under UV-Vis Light, *Materials Research Bulletin*, Vol. 47, pp. 333-337
 6. Taufiq, A., Triwikantoro, Suminar P., dan Darminto, **2008**, Sintesis Partikel Nano $\text{Fe}_{3-x}\text{Mn}_x\text{O}_4$ Berbasis Pasir Besi dan Karakterisasi Struktur serta Kemagnetannya, *Jurnal Nanosains & Nanoteknologi*, Vol. 1, No.2. ISSN 1979-0880
 7. Meng, W., Feng, L., David, G.E., and Xue. D., **2004**, Photocatalytic activity of highly porous zinc ferrite prepared from a zinciron(III)-sulfate layered double hydroxide precursor, *Journal of Porous Materials*, Vol. 11, No. 2, pp. 97-105
 8. Zhang, B., Jinlong, Z., and Feng, C., **2008**, Preparation and characterization of magnetic $\text{TiO}_2/\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ photocatalysts by a sol-gel method, *Res. Chem. Intermed.*, Vol. 34, No. 4, pp. 375-380