

# Sintesis Nanokomposit $Fe_3O_4/TiO_2$ Sebagai Fotokatalis yang Dapat Diambil Kembali Dalam Fotoreduksi Limbah Ion Perak(I)

Adya Rizky Pradipta, Riri Enriyani, Lintannisa Rahmatia, Andita Utami

Program Studi Analisis Kimia, Politeknik AKA Bogor  
Jl. Pangeran Sogiri No.283, Tanah Baru, Bogor Utara, Kota Bogor, Jawa Barat 16154

\*Email : adya.rizky.p@kemenperin.go.id

(Received : 2 Juli 2021; Accepted: 7 Juli 2021; Published: 2 Agustus 2021)

## Abstrak

*Sintesis nanokomposit  $Fe_3O_4/TiO_2$  sebagai fotokatalis yang dapat diambil kembali dalam fotoreduksi limbah ion Ag(I) telah dilakukan. Sintesis diawali dengan sintesis magnetit ( $Fe_3O_4$ ) melalui kopresipitasi dan sonikasi. Pelapisan  $TiO_2$  dilakukan dengan proses sol-gel dengan penambahan benih atau seed  $TiO_2$  degussa, dan diikuti perlakuan termal pada suhu 500 °C. Hasil sintesis dikarakterisasi dengan fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), X-ray diffraction (XRD), transmission electron microscope (TEM), scanning electron microscope-energy dispersive X-ray (SEM-EDX), vibrating sample magnetometer (VSM) dan diffuse reflectance-UV (DR-UV). Uji aktivitas fotokatalis nanokomposit  $Fe_3O_4/TiO_2$  dilakukan terhadap fotoreduksi ion Ag(I) dengan sistem batch dalam reaktor tertutup yang dilengkapi dengan lampu UV. Hasil penelitian menunjukkan bahwa nanokomposit  $Fe_3O_4/TiO_2$  memiliki kemampuan fotokatalitik yang baik. Nanokomposit  $Fe_3O_4/TiO_2$  memiliki kemampuan fotoreduksi lebih baik dibanding  $TiO_2$  tanpa modifikasi. Fotoreduksi ion Ag(I) 12,5 ppm berlangsung optimum pada pH 6 dan waktu reaksi 90 menit dengan hasil sebesar 98,6 %.*

**Kata kunci:**  $TiO_2$ ; ion Ag(I); fotokatalis; nanokomposit

## Abstract

*Synthesis of  $Fe_3O_4/TiO_2$  nanocomposites as a recoverable photocatalyst for photoreduction of Ag(I) ion waste has been carried out. The synthesis of  $Fe_3O_4/TiO_2$  nanocomposites was firstly initiated by the synthesis of magnetite  $Fe_3O_4$  through coprecipitation and sonication system. The  $TiO_2$  coating using a sol-gel process with the addition of  $TiO_2$  degussa seed, followed by thermal treatment at 500 °C. The products were characterized using an fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), X-ray diffraction (XRD), transmission electron microscope (TEM), scanning electron microscope-energy dispersive X-ray (SEM-EDX), vibrating sample magnetometer (VSM) dan diffuse reflectance-UV (DR-UV). The photocatalytic activity test of nanocomposite  $Fe_3O_4/TiO_2$  was conducted for the photoreduction of Ag (I) ion waste in a batch system using a closed reactor equipped with UV light. The results indicated that the  $Fe_3O_4/TiO_2$  nanocomposites have good photocatalytic activity. The  $Fe_3O_4/TiO_2$  nanocomposites have better photoreduction capabilities than those of  $TiO_2$  unmodified. Photoreduction of 12.5 ppm Ag(I) ion was optimum at pH 6 in the reaction time of 90 minutes with the result was 98.6%.*

**Keywords:**  $TiO_2$ ; Ag(I) io; photocatalyst; nanocomposite

## PENDAHULUAN

Limbah anorganik memiliki sifat toksik yang tinggi karena ion logam *non-degradable* dan mempunyai *lifetime* yang tidak terbatas sehingga dapat terakumulasi di lingkungan. Ion Ag(I) merupakan salah satu kandungan limbah anorganik. Limbah yang mengandung ion Ag(I) jika dibuang langsung ke lingkungan dapat membahayakan kesehatan dan lingkungan. Masalah kesehatan yang ditimbulkan oleh limbah yang mengandung logam perak adalah *Argyria*. Bahaya yang ditimbulkan oleh logam perak ini, mendorong diperlukannya penanganan terhadap limbah tersebut, sehingga dapat

mengurangi atau bahkan menghilangkan bahaya yang ditimbulkan.

Berbagai metode telah dilakukan untuk mengatasi limbah logam perak, antara lain dengan metode emulsi membran cair, elektrolisis, pengendapan, adsorpsi, dan fotoreduksi terkatalisis. Santoso dan Buchari (2001) melaporkan bahwa penggunaan teknik pemisahan emulsi membran cair berbahan dimetildioktadesil-ammonium bromida untuk menanggulangi limbah cetak foto yang mengandung perakiosulfat. Teknik ini mampu mengurangi limbah perak, tetapi teknik ini cukup sulit dan membutuhkan reagen yang cukup banyak. Penanganan limbah logam selanjutnya adalah dengan

metode elektrolisis. Metode ini telah dilakukan oleh Dias dkk. (2016) untuk mendegradasi limbah perak(I). Metode ini dilaporkan cukup efektif, tetapi membutuhkan biaya yang sangat mahal. Metode pengendapan pernah dilakukan oleh Rahayuningwulan dan Ardeniswan (2005) dengan menggunakan NaCl 1% dan pemanasan pada suhu 70 °C, sehingga diperoleh endapan AgCl. Metode ini secara umum memberikan hasil analisis yang efektif, tetapi sulit diterapkan pada konsentrasi Ag(I) yang rendah. Ruíz-Baltazar dan Pérez (2015) telah mempelajari penanganan limbah dengan metode adsorpsi, yaitu dengan menggunakan adsorben zeolit alam yang terimobilisasi pada ditizon. Metode adsorpsi memiliki kelemahan, yaitu jika adsorben telah jenuh oleh adsorbat, maka akan membentuk limbah padat baru yang berbahaya. Metode selanjutnya yaitu fotoreduksi terkatalisis titanium dioksida (TiO<sub>2</sub>). Chen dan Ray (2001) melaporkan bahwa pada proses fotoreduksi terkatalisis TiO<sub>2</sub>, ion Ag(I) tereduksi dengan adanya elektron yang dihasilkan dari reaksi fotokatalisis air. Metode fotoreduksi ini cukup efektif dan tidak membutuhkan biaya yang besar.

TiO<sub>2</sub> merupakan salah satu bahan semikonduktor yang memiliki struktur semikonduktor yang dikarakterisasi oleh pita valensi yang terisi elektron dan pita konduksi yang kosong, yang dipisahkan oleh celah yang disebut sebagai *band gap*. Hal ini menyebabkan bahan tersebut dapat menyerap energi radiasi sebesar celah pita yang dimiliki, sehingga dapat meningkatkan kepekaan reaksi oksidasi dan reduksi yang diinduksi oleh cahaya.

TiO<sub>2</sub> dalam bentuk *anatase* merupakan paling fotoaktif dan praktis dari semikonduktornya pada aplikasi lingkungan yang luas seperti pemurnian air, pengolahan air limbah, pengendalian limbah berbahaya, pemurnian udara, dan disinfeksi air (Hoffmann dkk., 1995). Selain itu, fotokatalis TiO<sub>2</sub> menghasilkan aktivitas yang tinggi untuk oksidasi senyawa organik yang mudah menguap di bawah radiasi UV dan menawarkan nilai ekonomis dan teknis yang praktis untuk membersihkan udara dan air (Kwon dkk., 2008).

TiO<sub>2</sub> umumnya digunakan dalam bentuk serbuk karena mudah digunakan dan memiliki permukaan yang luas. Meskipun begitu, penggunaan dalam bentuk serbuk dapat membentuk suspensi dalam larutan limbah sehingga sulit dilakukan pemisahan padatan fotokatalis dari larutannya. Selain itu, penggunaan TiO<sub>2</sub> serbuk dalam jumlah sedikit kurang efektif karena TiO<sub>2</sub> akan menyebar dengan cepat ke dalam larutan sehingga diperlukan serbuk dalam jumlah banyak. Namun, penggunaan dalam jumlah banyak akan menyebabkan kekeruhan dan menghalangi penyerapan cahaya oleh fotokatalis tersebut, sehingga proses fotoreduksi maupun fotooksidasi menjadi kurang efektif. Selain itu, penggunaan serbuk akan menyulitkan dalam proses pemisahan padatan fotokatalis dari larutannya, baik untuk tujuan *recovery* maupun regenerasi. Oleh karena itu, diperlukan modifikasi TiO<sub>2</sub>.

Modifikasi TiO<sub>2</sub> telah banyak dilakukan dengan cara mengembangkan TiO<sub>2</sub> pada suatu bahan matriks berpori, seperti zeolit atau ke dalam ruang antar lapisan seperti lapisan lempung. Selain membentuk padatan yang lebih berat, pengembangan juga berfungsi untuk membatasi pertumbuhan kristal oksida yang ada, sehingga ukuran partikelnya menjadi lebih kecil. Pengembangan TiO<sub>2</sub> telah banyak dikaji, diantaranya dengan menggunakan lempung (Sumerta dkk., 2003; Miyoshi, 1989) dan zeolit (Takeda dkk., 1999; Utubria dkk., 2006; Yuniar dkk., 2017). Penggunaan zeolit sintetik tipe X dan Y untuk pengembangan nanopartikel titania telah dilaporkan oleh Xu dan Langford (1997). Hasil penelitiannya menunjukkan bahwa titania yang berada dalam rongga zeolit dan matriks MCM-41 memiliki efek fotokatalitik lebih tinggi dari pada titania bebas. Namun, metode ini memiliki kelemahan, yaitu memerlukan proses yang lama dan tidak semua titania dapat disintesis di dalam pori, sehingga sifat fotokatalitiknya berkurang.

Modifikasi TiO<sub>2</sub> yang baru dikembangkan adalah modifikasi dengan menggunakan magnetik, yaitu dengan cara penambahan sifat magnetik pada fotokatalis TiO<sub>2</sub>. Pemberian sifat magnet ini memungkinkan pemisahan padatan fotokatalis dari larutannya dengan mudah menggunakan medan magnet eksternal. Fotokatalis magnetik ini diperoleh dengan cara melapiskan TiO<sub>2</sub> pada material magnetik. Berbagai material magnetik telah dikenal hingga saat ini, salah satunya adalah magnetit (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>). Magnetit merupakan salah satu material bersifat ferromagnetik yang murah, tidak toksik, biokompatibel, dan memiliki aplikasi yang luas seperti sensor, katalis, dan lain-lain.

Magnetit (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) merupakan salah satu bijih besi yang dikenal disamping hematit (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), limonite (FeO(OH)) dan siderite (FeCO<sub>3</sub>) (Cotton dan Wilkinson, 1999). Banisharif dkk. (2013) berhasil mensintesis Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-TiO<sub>2</sub>, dan menunjukkan bahwa Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-TiO<sub>2</sub> dapat digunakan sebagai fotokatalis untuk dekolerasi Congo Red. Modifikasi material TiO<sub>2</sub> dengan menambahkan sifat kemagnetan pada TiO<sub>2</sub> dapat memudahkan proses pemisahan dengan bantuan medan magnet eksternal. Komponen magnetik digabung dengan nanopartikel TiO<sub>2</sub> sebagai katalis telah dilakukan oleh Zhu dkk. (2010) menggunakan TTIP sebagai sumber titanium untuk membentuk struktur nanokomposit TiO<sub>2</sub>/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Xuan dkk. (2009) telah mensintesis *hollow sphere* Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub> melalui template *polystyrene acrylic acid* (PSA) memiliki kemampuan fotokatalis dan dapat digunakan ulang hingga enam kali dengan penurunan aktivitas yang kecil.

## METODE PENELITIAN

### Sintesis Nanopartikel Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>

Sebanyak 3,01 g FeCl<sub>3</sub>•6H<sub>2</sub>O dan 2,04 g FeSO<sub>4</sub>•7H<sub>2</sub>O masing-masing dilarutkan dalam 30 mL akuabides dengan dialiri gas N<sub>2</sub>. Larutan kemudian disonikasi dan ditambahkan 1 M NaOH dalam 20 mL secara bertetes-tetes. Selanjutnya, sebanyak 1 g asam oleat ditambahkan ke dalam larutan dan disonikasi selama 1 jam. Larutan dicuci dengan akuabides

hingga mencapai pH 7, lalu dikeringkan pada suhu 80 °C selama 8 jam.

### Sintesis Nanopartikel Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub>

Sejumlah 18 mL TTIP dimasukkan dalam wadah I dan ditambahkan 20 mL akuabides dengan suhu 5 °C. Pada wadah II sebanyak 0,5 g (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> dilarutkan dalam 20 mL akuabides dan ditambahkan 70 mg TiO<sub>2</sub> degusa dan diaduk hingga homogen. Larutan pada wadah I dicampurkan pada larutan wadah II, kemudian dilakukan pengadukan pada suhu 70 °C selama 1 jam hingga terbentuk sol TiO<sub>2</sub>. Sol TiO<sub>2</sub> yang diperoleh ditambahkan Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> dan dilakukan pengadukan pada suhu 70 °C selama 1 jam. Larutan campuran ditambahkan dengan NH<sub>4</sub>OH hingga pH 7. Endapan yang diperoleh kemudian dipisahkan dan dilakukan kalsinasi pada suhu 500 °C selama 3 jam.

### Karakterisasi Fotokatalis

Karakterisasi dilakukan dengan metode XRD guna identifikasi dan penentuan struktur nanopartikel, sedangkan FTIR digunakan untuk mengidentifikasi gugus-gugus yang ada pada sampel. diperkuat dengan FTIR. Morfologi struktur nanopartikel dianalisa dengan TEM dan SEM, sedangkan komposisi nanopartikel dianalisa menggunakan SEM-EDX. Sifat magnetik fotokatalis dianalisis dengan menggunakan VSM. Selain itu, juga dilakukan penentuan profil serapan nanopartikel yang dianalisis dengan DR-UV pada panjang gelombang 250-800 nm.

### Pengaruh pH dalam Fotoreduksi Ion Ag(I)

Proses fotoreduksi dilakukan dengan sistem batch dalam reaktor tertutup yang dilengkapi dengan lampu UV. Kajian pengaruh pH dalam fotoreduksi ion Ag(I) dilakukan dengan prosedur berikut. Sebanyak 25 mL larutan AgNO<sub>3</sub> 12,5 mg L<sup>-1</sup> dimasukkan ke dalam gelas beaker dengan variasi pH masing-masing 2, 4, 6, 8, dan 10. Kemudian, sebanyak 25 mg material fotokatalis dimasukkan ke dalam larutan. Larutan yang sudah ditambahkan katalis dimasukkan ke dalam reaktor fotokatalisis. Larutan diaduk dan disinari cahaya UV selama 180 menit. Fotokatalis dipisahkan dengan menggunakan magnet eksternal. Absorbansi filtrat sebelum dan sesudah ditambahkan fotokatalis dianalisis dengan AAS.

### Pengaruh Waktu Penyinaran dalam Fotoreduksi Ion Ag(I)

Sebanyak 25 mL larutan AgNO<sub>3</sub> 12,5 mg L<sup>-1</sup> pH 6 didalam gelas beaker, ditambahkan 25 mg material fotokatalis dan dimasukkan ke dalam reaktor fotokatalisis sambil diaduk dan disinari UV dengan variasi lama penyinaran 0, 15, 30, 60, 120, 150, dan 180 menit. Larutan dipisahkan dari fotokatalis dengan magnet eksternal kemudian filtrat dianalisa dengan AAS.

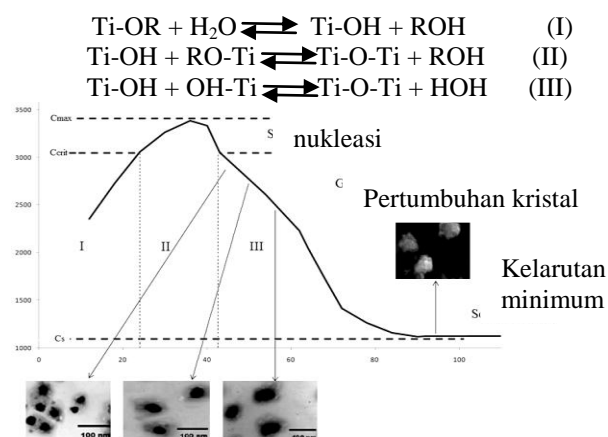
### Reduksi Ion Ag(I) dengan Penyinaran UV dan Tapan Penyinaran

Sebanyak dua gelas beaker berisi 12,5 mg L<sup>-1</sup> larutan AgNO<sub>3</sub> pH 6 ditambahkan fotokatalis TiO<sub>2</sub>, nanokomposit Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub> pada masing-masing larutan. Selanjutnya dimasukkan ke dalam reaktor fotokatalisis sambil diaduk dan disinari dengan lampu UV pada waktu optimalnya. Larutan dipisahkan dari fotokatalis dengan menggunakan magnet eksternal kemudian dilakukan analisis filtrat dengan AAS. Prosedur ini dilakukan kembali dengan tanpa penyinaran.

## HASIL DAN PEMBAHASAN

### Sintesis Nanokomposit Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub>

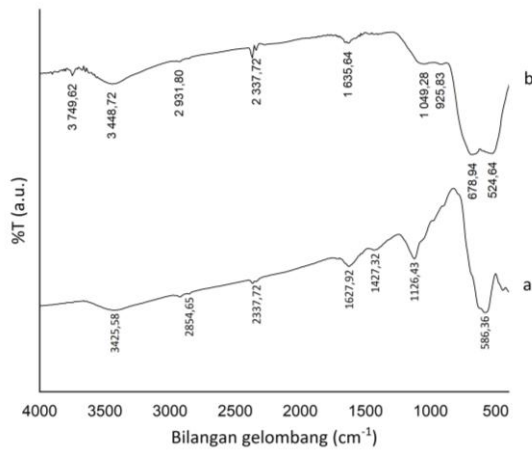
Nanokomposit Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub> dikarakterisasi menggunakan metode FTIR, XRD, TEM, DR-UV, VSM, dan SEM/EDX. Tahap pelapisan TiO<sub>2</sub> pada Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> menggunakan metode sol-gel dengan prekursor TTIP dan penambahan *seed* atau benih TiO<sub>2</sub> degusa yang dilarutkan dalam (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. TiO<sub>2</sub> degusa yang larut ditambahkan pada larutan TTIP. Hal ini bertujuan pembentukan kristal TiO<sub>2</sub> pada fase anatase menjadi lebih baik. Mehranpour dkk. (2011) menjelaskan bahwa proses pembentukan kristal TiO<sub>2</sub> dengan menggunakan pendekatan teori LaMer (Gambar 1). Selama proses sol-gel titanium alkoksida dapat mengalami hidrolisis dan kondensasi berdasarkan reaksi berikut.



Gambar 1. Proses kristalisasi TiO<sub>2</sub> (Mehranpour dkk., 2011)

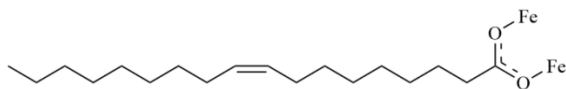
Analisis FTIR digunakan untuk mengidentifikasi gugus serta ikatan yang terbentuk dalam material Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> dan Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub>. Hasil analisis FTIR Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> dan Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub> dapat diamati pada Gambar 2.

Hasil FTIR Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> menunjukkan pita-pita serapan yang karakteristik. Pita serapan lebar dan menyebar pada 520-590 cm<sup>-1</sup> mengindikasikan adanya vibrasi *stretching* Fe-O, sedangkan pada 1627 dan 3425 cm<sup>-1</sup> menunjukkan adanya vibrasi *stretching* gugus hidroksida (-OH). Hasil ini sesuai dengan yang dilaporkan Lin dkk. (2012).



Gambar 2. Spektrogram inframerah a) Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, b) Nanokomposit Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub> hasil sintesis

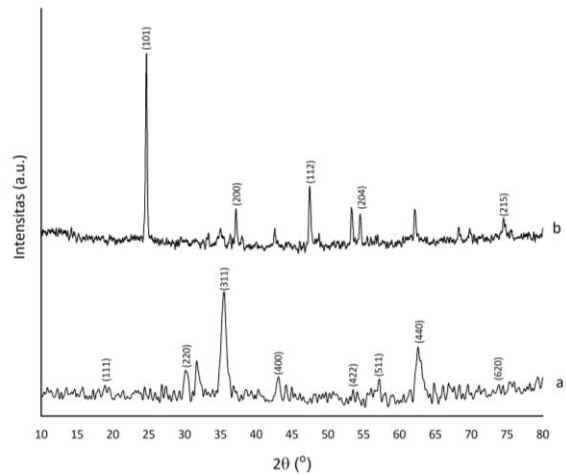
Lin dkk. (2012) melaporkan bahwa daerah sekitar 1630 cm<sup>-1</sup> merupakan serapan gugus hidroksida (-OH) dari air (H<sub>2</sub>O) yang terdapat pada kristal magnetit. Hasil FTIR yang diperoleh juga mengindikasikan adanya asam oleat yang digunakan sebagai *capping agent*. Spektrogram inframerah menunjukkan adanya vibrasi *stretching* CH<sub>2</sub> asimetri dan simetri pada serapan tajam pada 2931 dan 2854 cm<sup>-1</sup>. Pita serapan yang kuat pada daerah 1000-1100 dan 1400-1500 cm<sup>-1</sup> merupakan pita serapan dari vibrasi *stretching* C-O. Hasil ini sesuai dengan hasil yang diperoleh Zhang dkk. (2006). Interaksi antara Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> dan asam oleat ditunjukkan pada Gambar 3.



Gambar 3. Interaksi antara gugus COO<sup>-</sup> pada asam oleat dengan atom Fe (Nalle dkk., 2019)

Spektrogram FTIR nanokomposit Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub> menunjukkan pita serapan baru Ti-O-Ti. Serapan pada 500-700 cm<sup>-1</sup> merupakan daerah *fingerprint* ikatan Ti-O-Ti. Pita serapan pada 3700 cm<sup>-1</sup> merupakan vibrasi khas dari Ti-O-Ti. Hasil yang sama juga ditunjukkan pada spektrogram FTIR nanokomposit Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub> yang disintesis oleh Yuan dkk. (2012).

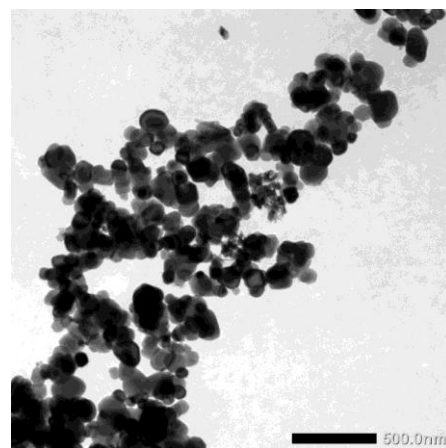
Analisis XRD bertujuan untuk mengetahui kristalinitas, jenis kristal, dan ukuran material yang terbentuk. Hasil difraktogram dari material Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> dan Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub> dapat diamati pada Gambar 4. Hasil difraktogram sinar-X dari partikel Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> hasil sintesis menunjukkan adanya puncak-puncak difraksi yaitu pada 2θ: 18; 30; 35; 36,7; 43; 57,4; dan 62,7°. Perhitungan nilai hkl dari 2θ diperoleh indeks Miller (111), (220), (311), (222), (400), (511), dan (440). Hasil Difraktogram sinar-X pada material Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub> menunjukkan perbedaan jika dibandingkan dengan difraktogram sinar-X Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, yaitu munculnya beberapa puncak difraksi dan pergeseran 2θ.



Gambar 4. Difraktogram XRD a) Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, b) Nanokomposit Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub> hasil sintesis

Puncak difraksi baru yang muncul pada difraktogram Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub>, yaitu 2θ pada 24,65; 37,15; 47,43; 54,49; dan 75,00°. Perhitungan nilai hkl dari 2θ diperoleh indeks Miller (101), (200), (112), (204), dan (215). Hasil yang diperoleh sesuai dengan ICDD magnetit dengan nomor 00-019-0629 dan ICDD TiO<sub>2</sub> anatase dengan nomor 00-021-1272.

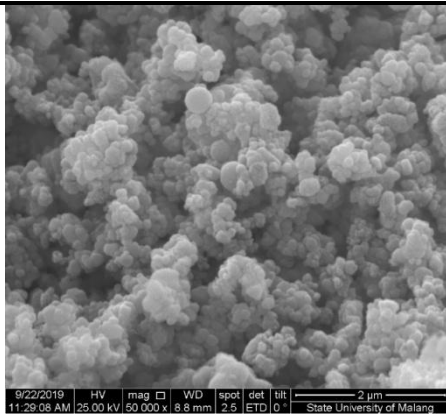
Analisis TEM digunakan untuk mengetahui bentuk nanokomposit Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub> hasil sintesis serta ukuran partikel yang dihasilkan. Gambar 5 merupakan citra TEM nanokomposit Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub> hasil sintesis.



Gambar 5. Citra TEM Nanokomposit Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub> hasil sintesis

Citra TEM pada Gambar 5 menunjukkan bahwa nanokomposit Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub> yang terbentuk terdapat bagian yang berwarna hitam dan abu-abu. Hasil ini memiliki kesesuaian dengan yang dilaporkan Banisharif dkk. (2013). Bagian yang tampak gelap dimungkinkan adalah Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> sedangkan bagian yang tampak abu-abu adalah TiO<sub>2</sub>. Ukuran partikel Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub> yang terbentuk cukup seragam yaitu 30,09 nm dengan standar deviasi 3,41.

Analisis menggunakan SEM-EDX bertujuan untuk menentukan morfologi permukaan dan komposisi pada nanokomposit Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub>. Hasil analisa SEM disajikan pada Gambar 6, sedangkan analisa EDX disajikan pada Tabel 1.

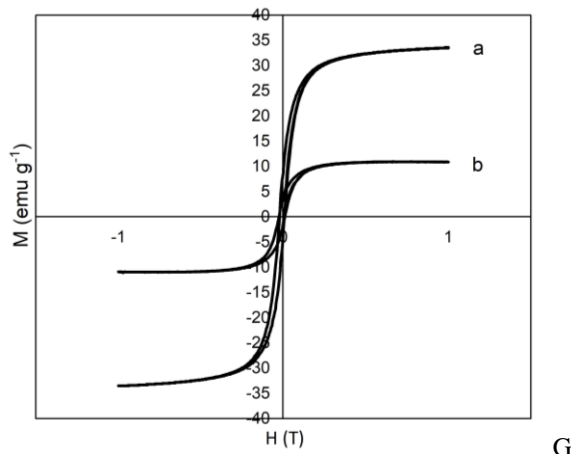


Gambar 6. Citra SEM Nanokomposit Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub> hasil sintesis

Tabel 1. Komposisi unsur-unsur penyusun nanokomposit Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub>

Unsur	Berat(%)	Unsur(%)
O	38,61	65,66
Ti	54,87	31,16
Fe	06,51	03,17

Hasil citra SEM menunjukkan bentuk morfologi nanokomposit Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub> yang berbentuk bulat dan kubus dengan rongga-rongga pori. Hasil citra SEM juga menunjukkan bahwa terjadi aglomerasi pada material Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub>. Hasil analisa EDX ditampilkan pada Gambar 6 dan Tabel 1 menunjukkan bahwa terdapat tiga unsur penyusun material nanokomposit Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub> yaitu Fe, Ti, dan O. Intensitas Fe yang rendah dan intensitas Ti yang tinggi menunjukkan bahwa TiO<sub>2</sub> memiliki jumlah yang lebih banyak dibanding Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> pada permukaan material. Unsur O memiliki persentase paling banyak, karena semua material penyusun nanokomposit mengandung unsur O. Ukuran partikel Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub> yang terbentuk memiliki ukuran 27,45 nm dengan standar deviasi 2,54.

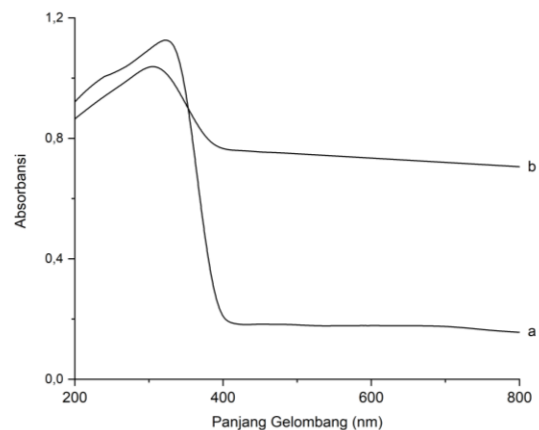


Gambar 7. Kurva magnetisasi a) Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, b) Nanokomposit Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub> hasil sintesis

Tabel 2. Perbandingan nilai kemagnetan Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> dan nanokomposit Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub>

Sampel	Momen magnet (emu/g)
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	33,5
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /TiO <sub>2</sub>	10,9

Pembuktian sifat kemagnetan pada nanokomposit dilakukan dengan menggunakan VSM, yaitu dengan mengukur sifat magnet nanokomposit. Kurva magnetisasi pada Gambar 7 menunjukkan bahwa kurva magnetisasi Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> dan nanokomposit Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub>, tidak melewati titik (0,0). Hal ini menunjukkan bahwa senyawa Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> bersifat paramagnetik. Material Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> memberikan momen magnet saturasi sebesar 33,5 emu/g, sedangkan nanokomposit Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub> sebesar 10,9 emu/g (Tabel 2). Penurunan momen magnet saturasi Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> disebabkan oleh adanya material TiO<sub>2</sub> yang membungkus material Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Material TiO<sub>2</sub> yang membungkus Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, menyebabkan kemagnetan Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> terhalangi oleh lapisan TiO<sub>2</sub>. Material tersebut menjadi lebih besar dan berat, sehingga mengurangi momen magnet dari Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.



Gambar 8. Spektra DR-UV a) TiO<sub>2</sub>, b) Nanokomposit Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub> hasil sintesis

Karakterisasi dengan menggunakan DR-UV dilakukan untuk melihat profil serapan sampel terhadap sinar UV-Vis dan menentukan besarnya energi celah pita yang dihasilkan oleh semikonduktor hasil sintesis.

Spektra hasil analisis difusi reflektansi UV-Vis ditampilkan pada Gambar 8. Perhitungan celah pita dilakukan dengan metode serapan tepi. Hasil perhitungan energi celah pita nanokomposit Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub> dibandingkan dengan TiO<sub>2</sub>, menunjukkan bahwa tidak terjadi perbedaan yang signifikan antara energi celah pita TiO<sub>2</sub> dengan energi celah pita nanokomposit Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub>. Perhitungan energi celah pita serbuk TiO<sub>2</sub> dengan menggunakan rumus:

$$E = \frac{h c}{\lambda} \tag{1}$$

Ket:

h: tetapan plank

c: kecepatan cahaya

λ: panjang gelombang

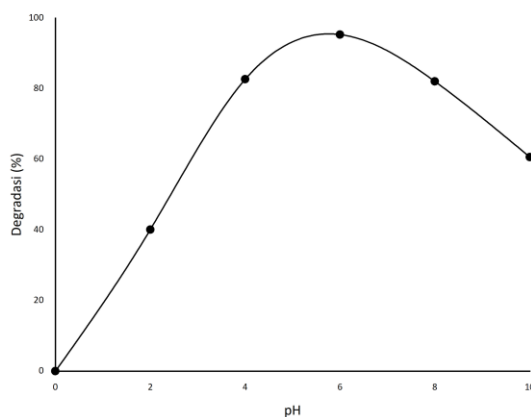
menunjukkan bahwa material tersebut memiliki energi celah pita (E<sub>g</sub>)≈ 3,20 eV. Sedangkan, material nanokomposit Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub> memiliki energi celah pita (E<sub>g</sub>)≈ 3,22 eV. Hasil ini menunjukkan bahwa TiO<sub>2</sub> pada material nanokomposit Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub> merupakan TiO<sub>2</sub> fase



*anatase* dan memiliki kemampuan fotoreaktif pada daerah sinar UV.

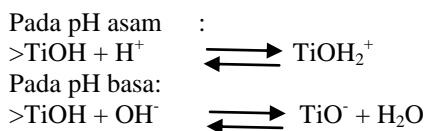
### Pengaruh pH dalam Fotoreduksi Limbah Ion Ag(I)

Keasaman larutan (pH) berpengaruh pada muatan TiO<sub>2</sub> yang terbentuk. Muatan permukaan fotokatalis TiO<sub>2</sub> menentukan kemudahannya dalam membentuk •OH. Pengaruh pH larutan dianalisis menggunakan percobaan pada kisaran pH 2-10 pada material fotokatalis. Limbah ion Ag(I) setelah perlakuan dianalisis menggunakan AAS untuk mengetahui konsentrasi Ag tersisa. Perhitungan persentase degradasi dilakukan dengan didasarkan pada konsentrasi Ag awal dan konsentrasi Ag yang tersisa pasca fotodegradasi. Grafik Pengaruh pH penyinaran terhadap fotoreduksi ion Ag(I) ditunjukkan pada Gambar 9.



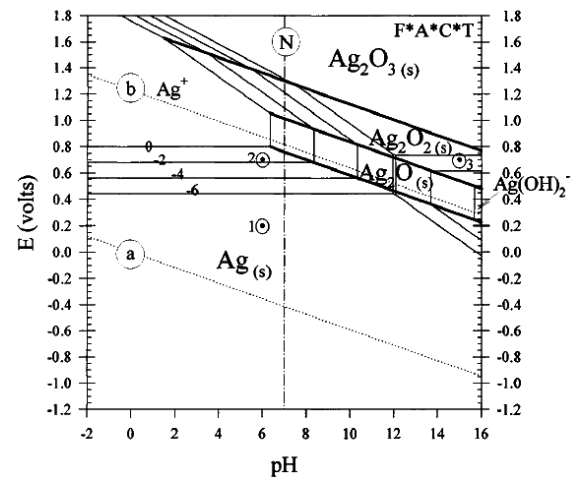
Gambar 9. Pengaruh pH larutan terhadap fotoreduksi limbah ion Ag(I)

Pada Gambar 9 menunjukkan bahwa aktivitas fotokatalitik meningkat seiring dengan meningkatnya pH dan mencapai kondisi optimum pada pH 6.



Korman dkk. (1991)

Korman dkk. (1991) menjelaskan bahwa pada pH < 6 maka TiO<sub>2</sub> akan membentuk spesies TiOH<sub>2</sub><sup>+</sup> dan semakin banyak spesies TiOH<sub>2</sub><sup>+</sup> yang terbentuk seiring penurunan pH. Pada pH 2-6 terdapat pembentukan spesies TiOH<sub>2</sub><sup>+</sup>, sedangkan berdasarkan diagram Pourbaix (Gambar 10), Ag membentuk ion Ag<sup>+</sup> menyebabkan adanya interaksi tolak menolak antara muatan positif dari TiOH<sub>2</sub><sup>+</sup> dengan muatan positif dari Ag. Interaksi tolak menolak ini menyebabkan kontak antara TiO<sub>2</sub> dengan ion Ag(I) berkurang, sehingga proses fotoreduksi menjadi kurang efektif. Semakin basa larutan maka semakin sedikit spesies TiOH<sub>2</sub><sup>+</sup> yang terbentuk dan pembentukan TiOH semakin banyak sehingga interaksi elektrostatis antara TiO<sub>2</sub> dengan ion Ag(I) pada pH 2-6 berkurang, mengakibatkan efektivitas fotoreduksi semakin meningkat.



Gambar 10. Diagram Pourbaix Ag (Thomson dkk., 2011)

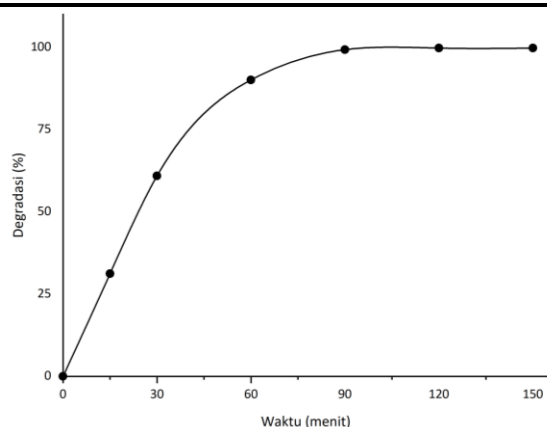
Pada pH 8 dan 10, terjadi penurunan aktivitas fotoreduksi. Hal ini disebabkan pada pH basa Ag akan membentuk senyawa oksida seperti Ag<sub>2</sub>O, Ag<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, dan Ag<sub>2</sub>O<sub>3</sub> seperti yang ditunjukkan oleh diagram Pourbaix. Adanya senyawa Ag<sub>2</sub>O, Ag<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, dan Ag<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, menyebabkan larutan berubah menjadi keruh. Kekeruhan ini menyebabkan terhalangnya sinar UV untuk masuk ke dalam sistem larutan, sehingga fotoreaktivitas TiO<sub>2</sub> menjadi menurun dan mengakibatkan penurunan aktivitas fotoreduksi.

Berdasarkan diagram Pourbaix Ag, semakin basa larutan maka pembentukan senyawa Ag<sub>2</sub>O, Ag<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, dan Ag<sub>2</sub>O<sub>3</sub> juga semakin besar, sehingga aktivitas fotoreduksi maka akan semakin rendah. Selain itu, pembentukan senyawa perak oksida juga mengurangi interaksi elektrostatis antara TiO<sub>2</sub> dengan Ag, sehingga menyebabkan efektivitas reaksi fotoreduksi menjadi berkurang.

### Pengaruh Waktu Penyinaran dalam Fotoreduksi Limbah Ion Ag(I)

Pengujian pengaruh waktu penyinaran terhadap efektivitas fotoreduksi ion Ag(I) dilakukan dengan menggunakan material fotokatalis dan sinar UV. Data hasil yang diperoleh adalah disajikan Gambar 11. Gambar 11 menunjukkan bahwa semakin lama waktu penyinaran, maka semakin banyak ion Ag yang mengalami reduksi. Setelah waktu penyinaran 90 menit, terlihat pada gambar tersebut memperlihatkan kurva yang relatif stabil. Hal ini menunjukkan bahwa waktu penyinaran optimum pada fotoreduksi ion Ag yaitu 90 menit.

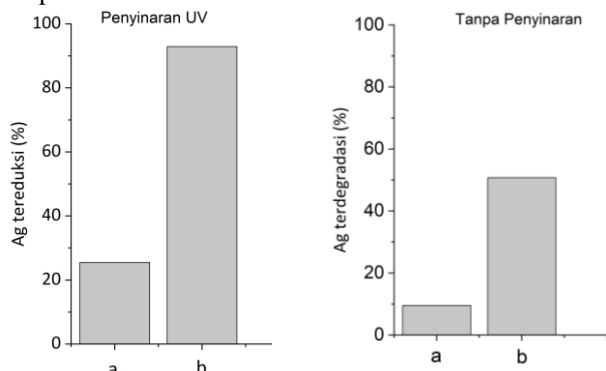
Jumlah e<sup>-</sup> yang terbentuk untuk terjadinya proses fotoreduksi dipengaruhi oleh efektivitas penyinaran yang mengenai permukaan katalis. Pada Gambar 11 tersebut juga menunjukkan bahwa pada waktu penyinaran 0-90 menit, kurva mengalami kenaikan. Hal ini disebabkan oleh semakin lama penyinaran, maka semakin banyak energi foton yang mengenai dan terserap oleh fotokatalis, sehingga semakin banyak e<sup>-</sup> yang terbentuk. Dengan demikian semakin banyak e<sup>-</sup> yang terbentuk, maka semakin banyak ion Ag(I) yang tereduksi, sehingga proses fotoreduksi berlangsung semakin efektif.



Gambar 11. Pengaruh waktu penyinaran terhadap fotooksidasi limbah ion Ag

### Fotoreduksi Limbah Ion Ag(I) dengan Penyinaran UV dan Tanpa Penyinaran

Uji aktivitas nanokomposit  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$  terhadap ion  $\text{Ag(I)}$  dilakukan dengan membandingkan aktifitas fotokatalitik nanokomposit  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$  dengan  $\text{TiO}_2$  pada kondisi penyinaran UV dan tanpa penyinaran. Hasil penelitian ini tersaji pada Gambar 12.



Gambar 12. Aktivitas material a)  $\text{TiO}_2$  dan b) nanokomposit  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$  dengan sinar UV

Tabel 3. Komposisi unsur-unsur penyusun nanokomposit  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$

Material	Ag Tereduksi (%)	
	UV	Tanpa UV
$\text{TiO}_2$	25,49	9,56
$\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$	98,60	50,77

Berdasarkan Gambar 12 terlihat bahwa aktivitas fotokatalitik dari material nanokomposit  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$  jauh lebih baik dari pada  $\text{TiO}_2$ . Ketika terkena energi foton dari lampu UV, terjadi celah pita antara pita konduksi dan pita valensi. Terbentuknya  $e^-$  digunakan untuk mereduksi ion  $\text{Ag(I)}$  menjadi  $\text{Ag(0)}$ . Tabel 3 menunjukkan besarnya persentase Ag tereduksi. Material nanokomposit  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$  memberikan aktivitas yang lebih tinggi dari  $\text{TiO}_2$  karena adanya  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  dalam material.  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  meningkatkan gaya tarik ion  $\text{Ag(I)}$  ke permukaan  $\text{TiO}_2$  (Pradipta, 2019) sehingga efektifitas proses fotoreduksi ion  $\text{Ag(I)}$  menjadi lebih baik.

Aktifitas material  $\text{TiO}_2$  dan nanokomposit  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$  tanpa penyinaran, digunakan untuk menguji adanya aktivitas adsorpsi dari material  $\text{TiO}_2$  dan nanokomposit  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ . Nanokomposit  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$  selain memiliki kemampuan sebagai

fotokatalis, juga memiliki kemampuan sebagai adsorben. Hal ini dibuktikan adanya degradasi yang tinggi oleh nanokomposit  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$  tanpa penyinaran. Kemampuan adsorpsi nanokomposit  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$  lebih baik dari pada  $\text{TiO}_2$ .

### KESIMPULAN

Berdasarkan penelitian yang telah dilakukan maka dapat disimpulkan bahwa fotokatalis nanopartikel  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$  dapat disintesis menggunakan metode sono-kopresipitasi dan metode sol gel, diikuti perlakuan termal pada suhu  $500^\circ\text{C}$ . Nanokomposit  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$  berupa partikel bulat dengan ukuran nano, dengan struktur partikel  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  terlapisi oleh lapisan  $\text{TiO}_2$ . Nanokomposit  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$  memiliki sifat magnetik yang baik, dan dapat dipisahkan dari medium cair dengan menggunakan medan magnet eksternal. Fotokatalis Nanopartikel  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$  dapat mereduksi ion  $\text{Ag(I)}$  dalam larutan  $\text{AgNO}_3$  berlangsung efektif pada pH 6 selama 90 menit penyinaran. Perlakuan tersebut memberikan hasil degradasi sebesar 98,60 % pada paparan sinar UV.

### DAFTAR PUSTAKA

- Banisharif, A., Elahi, S.H., Firooz, A.A., Khodadadi, A. A., & Mortazavi, Y. (2013).  $\text{TiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$  Nanocomposite Photocatalysts for Enhanced Photo-Decolorization of Congo Red Dye, *Int. J. Nanosci. Nanotechnol.*, 9, 193-202.
- Nalle, F.C., Wahid, R., Wulandari, I. O., & Sabarudin, A. (2019). Synthesis and Characterization of Magnetic  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  Nanoparticles Using Oleic Acid as Stabilizing Agent, *Rasayan J. Chem.*, 12, 14-21.
- Chen, D., & Ray, A. K. (2001). Removal Toxic Metal Ions from Wastewater by Semiconductor Photocatalysis, *Chem. Eng. Sci.*, 56, 1561-1570.
- Cotton, F., & Wilkinson, G. (1999). *Advanced Inorganic Chemistry* (6<sup>th</sup> ed.). New York: Jhon Wiley and Sons.
- Ruíz-Baltazar, A., & Pérez, R. (2015). Kinetic Adsorption Study of Silver Nanoparticles on Natural Zeolite: Experimental and Theoretical Models, *Appl. Sci.*, 5, 1869-1881
- Hoffmann, M.R., Martin, S.T., Choi, W., & Behremann, D.W. (1995). Environmental Application of Semiconductor Photocatalysis, *Chem. Rev.*, 95, 69-96.
- Korman, C., Bahnemann, D. W., & Hoffman, M. R. (1991). Photolysis of Chloroform and Other Organic Molecules in Aqueous  $\text{TiO}_2$  Suspensions, *Environ. Sci. Technol.*, 25, 494-500
- Kwon, S. Fan, M., Cooper, A.T., & Yang, H. (2008). Photocatalytic Applications of Micro- and Nano- $\text{TiO}_2$  in Environmental Engineering, *Crit. Rev. Env. Sci. Tec.*, 8, 197-226.
- Lin, Y., Geng, Z., Cai, H., Ma, L., Chen, J., Zeng, J., Pan, N., & Wang, X. (2012). Ternary Graphene- $\text{TiO}_2$ - $\text{Fe}_3\text{O}_4$  Nanocomposite as A

- Recollectable Photocatalyst with Enhanced Durability, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 28, 4439–4444.
- Mehranpour, H., Askari, M., & Ghamsari, M. (2011). Nucleation and Growth of TiO<sub>2</sub> Nanoparticles, *Nanomaterials*, 22, 3-26.
- Miyoshi, H., & Yoneyama, H. (1989). Photochemical of Iron Oxide Incorporated in Clay Interlayers, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 85, 1873-1880.
- Dias, P., Javimczik, S., Benevit, M., Veit, H., & Bernardes, A. M. (2016). Recycling WEEE: Extraction and Concentration of Silver From Waste Crystalline Silicon Photovoltaic Modules, *Waste Manage.*, 57, 220-225.
- Pradipta, A.R. (2019). *Sintesis Metanol Melalui Reaksi Reduksi Fotokatalitik CO<sub>2</sub> Terkatalisis Nanokomposit TiO<sub>2</sub> Termodifikasi Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> dan Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub>*. Tesis, Jurusan Kimia FMIPA UGM, Yogyakarta.
- Yuniar, Y., Wahyuni, E., & Aprilita, N. (2017). Photoreduction of Cr(VI) Catalyzed by TiO<sub>2</sub>-Lignin, *Indones. J. Fundamental Appl.*, 2, 22–27.
- Rahayuningwulan, D., & Ardeniswan. (2005). Ion Exchanger Application on Silver Recovery from COD Analysis Wastewater, *Jurnal Kimia Lingkungan*, 1, 7-12.
- Santoso, I., & Buchari (2001). Pengaruh Matriks terhadap Porsen Ekstraksi Perak (I) dari Limbah Cuci/Cetak Foto dengan Menggunakan Teknik Pemisahan Emulsi Membran Cair, *Indo. J. Chem.* 3, 149-157.
- Sumerta, I. K., Wijaya, K., & Tahir, I. (Oktober 2002). *Fotodegradasi Metilen Biru Menggunakan Katalis TiO<sub>2</sub>-Montmorilonit dan Sinar UV*, Paper dipresentasikan pada Seminar Nasional Pendidikan Kimia, Yogyakarta, Indonesia.
- Takeda, N., Torimoto, T., & Yoneyama, H. (1999). Effect of Modernite Support on Photodegradation of Gaseous Organic Compound Over TiO<sub>2</sub> Photocatalyst, *Bull. Chem. Soc.*, 72, 1615-1621.
- Thompson, W.T., Kaye, M. H., Bale, C. W., & Pelton, A.D. (2011). *Pourbaix diagrams for multielement systems. In: Uhlig's Corrosion Handbook* (3rd Edition). New Jersey: The Electrochemical Society and Jon Wiley & Sons.
- Utubira, Y., Wijaya, K., Triyono, & Sugiharto, E. (2006). Preparasi dan Karakterisasi TiO<sub>2</sub>-Zeolit Serta Pengujiannya pada Degradasi Limbah Industri Tekstil secara Fotokatalitik, *Indo. J. Chem.*, 6, 231-237.
- Xu, Y., & Langford, C. H. (1997). Photoactivity of Titanium Dioxide Supported on MCM41, Zeolite X, and Zeolite Y, *J. Phys. Chem. B*, 101, 3115–3121.
- Xuan, S., Jiang, W., Gong, X., Hu, Y., & Chen, Z. (2009). Magnetically Separable Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub> Hollow Spheres: Fabrication and Photocatalytic Activity, *J. Phys. Chem. C*, 113, 553-558.
- Yuan, Q., Li, N., Geng, W., Chi, Y., & Li, X. (2012). Preparation of Magnetically Recoverable Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub>@meso-TiO<sub>2</sub> Nanocomposites with Enhanced Photocatalytic Ability, *Mater. Res. Bull.*, 47, 2396–2402.
- Zhang, L., He, R., & Gu, H. (2006). Oleic Acid Coating on the Monodisperse Magnetite Nanoparticles, *Appl. Surf. Sci.*, 253, 2652-2656.
- Zhu, C., Zhang, M., Qiao, Y., Xiao, G., Zhang, F., & Chen, Y. (2010). Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub> Core/Shell Nanotubes: Synthesis and Magnetic and Electromagnetic Wave Absorption Characteristics, *J. Phys. Chem. C*, 114, 16229–16235.