

Degradasi Rhodamin B dengan Katalis ZnO-Fe Menggunakan Metode Fotosonolisis

Wahyunita Wulandari¹, Hary Sanjaya^{2*}, Yohandri³

Chemistry Department, Universitas Negeri Padang
Jln. Prof. Dr. Hamka Air Tawar Barat, Padang - Sumatera Barat - Indonesia

*hary_sanjaya@yahoo.com

Abstract — Degradation of rhodamin B with ZnO-Fe impetus utilizing photosonolysis strategy has been finished with some variety. The objectives of this examination is to know impact of variety radiation times, groupings of doping Fe, and portrayal some spectrophotometer. The absorbance of tests when debasement was recognized by an UV-Visible spectrophotometer. The yield showed greatest season of irradiation to degradate rhodamin B at 150 minutes, with the most rate debasement at any point is 91,19%. The occasions will used to figure out which the best fixation doping to degradate rhodamin B. For the variety of impetus fixation was acquired at ZnO-Fe 20% with a debasement level of 23,10%. Examination ZnO doping Fe utilizing UV-DRS(Diffuse Reflectance Spectroscopy) got the greatest band hole esteem is 3,24 eV.

Keywords — degradate, rhodamin B, ZnO-Fe, photosonolysis

I. PENDAHULUAN

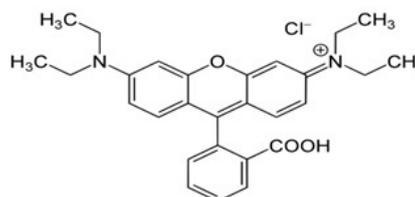
Tingkat pencemaran lingkungan dewasa ini semakin meningkat. Bahan-bahan pencemar utama bersumber dari senyawa-senyawa kimia yang dibuang ke lingkungan. Industri merupakan salah satu sumber dari limbah tersebut, salah satunya industri tekstil. Kebanyakan limbah tekstil dibuang tanpa melalui proses pengolahan dan penyaringan. Dalam industri tekstil, Rhodamin B merupakan salah satu pewarna yang paling umum digunakan karena murah dan mudah didapat. Selain itu zat warna Rhodamin B sangat diperlukan juga dalam industri besar seperti industri kertas untuk menghasilkan warna kertas yang menarik (1).



Gambar 1. Serbuk Rhodamin B

Limbah pewarna yang dihasilkan oleh industri merupakan senyawa yang sukar terurai yang dapat menimbulkan masalah bagi air dan sangat berbahaya bagi organisme khususnya manusia. (2). Limbah dari zat warna tekstil memiliki struktur

aromatik yang sulit terdegradasi. Struktur aromatik pewarna memiliki kemampuan untuk menahan pengaruh lingkungan, seperti pH, suhu, dan pengaruh mikroba. (3)



Gambar 2. Struktur Rhodamin B (4)

Pengolahan air limbah dengan proses biologis telah banyak digunakan untuk mengurangi bahan organik dalam air limbah tekstil, namun kemampuan penghilangan warna melalui interaksi organik ini sebagian besar kurang cocok karena fakta bahwa warna dapat menahan biodegradasi. Sebagai alternatif, strategi fotodegradasi dibuat dengan memanfaatkan fotokatalis dan radiasi cahaya UV dengan energi yang sesuai atau lebih besar. Dengan strategi fotodegradasi ini, zat warna akan dipisahkan menjadi segmen yang lebih sederhana dan aman bagi lingkungan (1).

Suatu alternatif dalam menjawab permasalahan tersebut adalah dengan metode Proses oksidasi lanjut (AOPs). Metode ini merupakan suatu prosedur kimia berdasarkan penggunaan katalis atau senyawa fotokimia yang menghasilkan spesies sangat reaktif sebagai radikal hidroksil yang memiliki efektivitas tinggi untuk oksidasi senyawa organik (5).

Fotosonolisis ialah satu dari metode *Advanced Oxidation Processes* (AOPs) yang menggabungkan antara fotolisis dan sonolisis dengan kehadiran katalis (6). Fotolisis menghasilkan interaksi antara molekul air dengan radiasi sinar ultraviolet,

sementara sonolisis menghasilkan gelombang mekanik yang berpengaruh pada efek kavitasi (7).

Metode fotolisis melibatkan katalis semikonduktor yaitu ZnO (*Zinc Oxide*) yang memiliki celah pita (*band gap*) 3.37 eV, dan energi ikat sebesar 60 meV. ZnO termasuk bahan oksidasi yang baik digunakan sebagai fotokatalis, karena memiliki aktifitas katalitik yang jauh lebih baik dari bahan lainnya. Hal ini disebabkan ZnO dapat menyerap cahaya dalam spektrum yang lebih luas dibandingkan bahan semikonduktor lainnya (8).

Untuk meningkatkan sifat katalitik pada katalis dilakukan *pendoppingan* pada *Zinc Oxide* yang umumnya menggunakan logam transisi. Logam-logam transisi yang dapat dijadikan *doping* diantaranya Fe, Co, Cu, dan Ag (9). Dalam penelitian ini logam transisi yang digunakan sebagai *doping* yaitu Fe. Penambahan Fe dalam bentuk ion Fe^{3+} diharapkan dapat meningkatkan efisiensi dan aktivitas fotokatalis dalam mendegradasi Rhodamin B.

II. METODE PENELITIAN

A. Alat dan Bahan

Alat yang digunakan terdiri atas lampu UV ($\lambda=254$ nm dan dengan daya 15 watt) 3 buah merk Germicidal Yamano dan ultrasonik (45 kHz) merk Ultrasonic cleaner Sunshine Csp889 disusun dalam kotak fotolisis, Magnetic stirrer merk ATE Screentipica, Spektrofotometer UV-Vis merk T70, XRD merk PANAnalytical Xpert Pro, UV-DRS merk Analytic JENA, labu ukur 1000 ml, *beaker glass* 100 ml, pipet tetes, gelas ukur 100 ml serta alat gelas standar lainnya. Bahan yang digunakan terdiri atas Rhodamin B, Aquadest Merck Novalindo, Ferri Nitrat $Fe(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, Metanol p.a merk KgaA, dan ZnO Merk BDH Chemicals.

B. Prosedur Kerja

1. Sintesis katalis ZnO-Fe

Sebanyak 0,95 g serbuk ZnO dan 0,05 g serbuk Fe, dilarutkan dalam 100 ml metanol p.a. Setelah itu, larutan distirer selama 60 menit menggunakan magnetic stirrer dilanjutkan dengan proses sonikasi menggunakan alat ultrasonik selama 30 menit agar larutan lebih homogen. Sol ZnO-Fe dipanaskan selama 60 menit pada suhu 110°C menggunakan oven. Proses berikutnya, dilakukan kalsinasi pada suhu 500°C selama 2 jam. Hasil akhirnya diperoleh serbuk katalis ZnO-Fe dengan konsentrasi 5%. Lakukan langkah serupa untuk memperoleh katalis ZnO-Fe dengan konsentrasi 10%, 15%, 20%, serta 25%.

2. Pembuatan model limbah larutan Rhodamin B

Dalam labu ukur 1L dilarutkan dengan aquades 0,2 gram kristal Rhodamin B hingga tanda batas, sampai diperoleh larutan induk *Rhodamin B* dengan konsentrasi 200 ppm. Selanjutnya, encerkan 50 mL larutan induk dengan aquades

sampai tanda batas 1000 mL sehingga diperoleh larutan *Rhodamin B* dengan konsentrasi 10 ppm(10).

3. Degradasi Rhodamin B dengan fotolisis

a. Degradasi dengan variasi waktu penyinaran

Sebanyak 80 mL rhodamin B 10 ppm dan 0,1 gram ZnO dimasukkan kedalam gelas piala 250 mL. Lalu, dimasukkan kedalam kotak fotolisis yang disinari dengan 3 buah lampu UV 15 watt, dan disonifikasi dengan ultrasonik dalam waktu berkala 30, 60, 90, 120, 150, 180, dan 210 menit. Analisa hasil degradasi dengan spektrofotometer UV-Vis.

b. Degradasi dengan variasi konsentrasi doping katalis

Sebanyak 80 mL rhodamin B 10 ppm dan 0,1 gram ZnO-Fe 5% dimasukkan dalam gelas piala 250 mL. Lalu, dimasukkan kedalam reaktor fotolisis disinari menggunakan 3 buah lampu UV 15 watt, dan disonifikasi pada waktu maksimum. Analisa hasil degradasi dengan spektrofotometer UV-Vis. Prosedur serupa dilakukan untuk ZnO-Fe 10%, ZnO-Fe 15%, ZnO-Fe 20%, dan ZnO-Fe 25%.

4. Karakterisasi

a. Analisis data

Larutan sebelum dan sesudah degradasi dianalisa dengan UV-Vis Spektrofotometri. Analisis data dilakukan dengan membandingkan absorbansi larutan sebelum dan sesudah degradasi, perbandingan waktu penyinaran, dan variasi konsentrasi ZnO-Fe. Persen degradasi (%D) dihitung dengan formula:

$$D = \frac{A_0 - A_t}{A_0} \times 100\%$$

Dimana, A_0 yaitu absorbansi sebelum didegradasi, A_t yaitu absorbansi setelah didegradasi pada waktu t (10).

b. Karakterisasi ZnO-Fe menggunakan UV-DRS

Katalis ZnO-Fe maksimum diperoleh dari persentase degradasi yang paling tinggi. Sehingga, didapatkan nilai *band gap* yang baru. *Band gap* diperoleh dengan rumus :

$$F(R) = \frac{K}{S} = \frac{(1-R)^2}{2R}$$

Dimana R merupakan Kubelka-Munk *factor*, K adalah *absorbance coefficient*, S yaitu *scattering coefficient*, R merupakan *reflectance*. Energi gap didapatkan melalui grafik antara $h\nu$ (eV) vs $(F(R)h\nu)^{1/2}$ yang ditentukan dengan rumus berikut :

$$E_g = h\nu = \frac{hc}{\lambda}$$

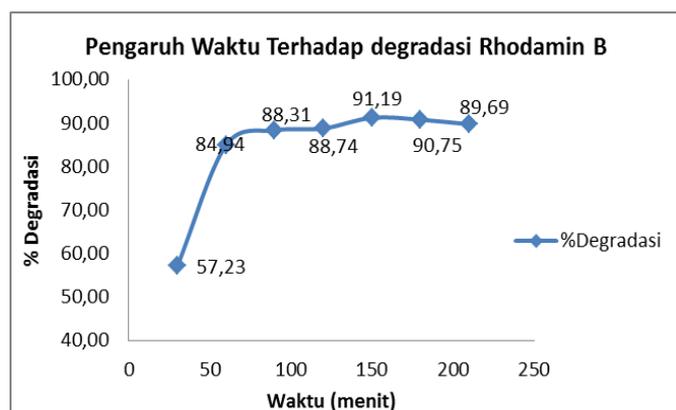
Dimana E_g adalah energi gap (eV)

III. HASIL DAN PEMBAHASAN

A. Degradasi Rhodamin B dengan fotosonolisis

1. Degradasi dengan variasi waktu penyinaran

Larutan Rhodamin B 10 ppm diukur terlebih dahulu absorbansinya pada panjang gelombang 200-800 nm dan diperoleh panjang gelombang maksimum pada 554 nm dengan absorbansi (A_0) 1,1536. Absorbansi ini dijadikan acuan dalam mencari persen degradasi. Sebelum melakukan pengukuran absorbansi dengan spektrofotometer UV-Vis, rhodamin B 10 ppm didegradasi terlebih dahulu menggunakan katalis ZnO pada variasi waktu penyinaran 30, 60, 90, 120, 150, 180, dan 210 menit. Setelah degradasi selesai dengan variasi waktu tersebut, selanjutnya diukur absorbansi (A_t) dari masing-masing variasi. Hal ini bertujuan, agar didapatkan waktu terbaik dalam mendegradasi rhodamin B, ditandai dengan tingginya persen degradasi yang diperoleh. Berdasarkan data, nilai absorbansi semakin menurun seiring dengan lamanya waktu penyinaran. Hal ini terjadi karena adanya kontak antara rhodamin B dan ZnO. Akibatnya molekul rhodamin B banyak yang terdegradasi. Hal ini dapat dilihat dari kurva hasil persen degradasi yang diperoleh gambar 3.



Gambar 3. Kurva degradasi rhodamin B pada variasi waktu penyinaran

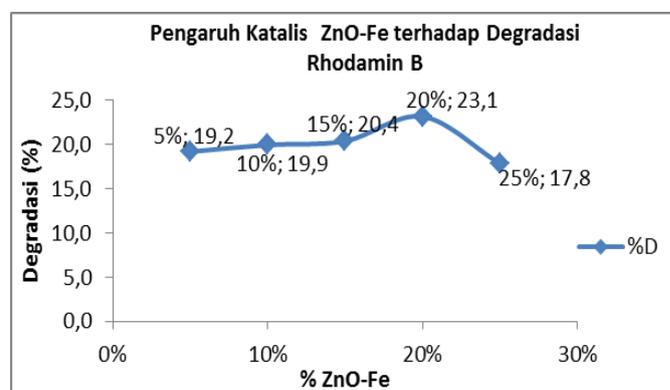
Gambar 3 menunjukkan bahwa %D meningkat dengan bertambahnya waktu penyinaran, sehingga didapatkan waktu maksimum atau waktu terbaik dalam mendegradasi rhodamin B yaitu pada waktu 150 menit dengan nilai persen degradasi tertinggi sebesar 91,19%. Waktu degradasi maksimum adalah waktu dimana larutan rhodamin B mengalami persentase degradasi tertinggi. Hasil maksimum waktu degradasi menunjukkan bahwa intensitas absorbansi menurun dengan bertambahnya waktu penyinaran. Sehingga, semakin lama waktu penyinaran maka energi foton yang diserap fotokatalis semakin banyak. Hal ini menunjukkan persentase degradasi rhodamin B semakin tinggi, karena semakin lama waktu fotosonolisis, maka rhodamin B yang terdegradasi akan meningkat sehingga banyak radikal OH yang dihasilkan untuk mendegradasi Rhodamin B (11).

Pada menit ke 180 dan 210 terjadi penurunan persen degradasi menjadi 90,75% dan 89,69%. Namun, penurunan

yang terjadi tidak terlalu signifikan. Menurut (12) hal ini terjadi karena berlebihnya H_2O_2 yang dihasilkan dalam proses sonikasi akan bereaksi dengan radikal OH sehingga terjadi reaksi dengan katalis ZnO dan membentuk radikal hidroperoksi ($\bullet OOH$). Selain itu, penurunan persentase degradasi pada waktu ke 180 dan 210 juga disebabkan adanya intermediet dari rhodamin B yang ikut terukur pada saat pengukuran menggunakan spektrofotometer UV-VIS. Senyawa intermediet yang terbentuk kurang stabil, sehingga persentase degradasi berkurang karena puncak serapan senyawa antara dekat dengan puncak serapan rhodamin B (13).

2. Pengaruh konsentrasi doping Fe^{3+} terhadap degradasi Rhodamin B

Degradasi rhodamin B dilakukan menggunakan katalis ZnO-Fe pada variasi doping 5%, 10%, 15%, 20% dan 25% untuk mengetahui pengaruh dari Fe sebagai doping. Degradasi dilakukan pada waktu maksimum yaitu 150 menit yang didapatkan pada analisa variabel sebelumnya, untuk melihat bagaimana pengaruh penambahan Fe terhadap hasil degradasi. Berdasarkan data UV-Vis yang diperoleh, degradasi rhodamin B dengan variasi doping katalis dari 5% sampai 20% mengalami penurunan absorbansi dan naik pada variasi doping Fe 25%. Hal ini menunjukkan jika absorbansi mengalami penurunan berarti persen degradasi yang diperoleh menjadi tinggi. Persentase degradasi yang paling tinggi terdapat pada variasi doping Fe 20% sebesar 23,1% dan yang paling rendah pada doping 25% sebesar 17,8%. Kurva pengaruh konsentrasi doping Fe terhadap persentase degradasi disajikan pada Gambar 4.



Gambar 4. Kurva degradasi rhodamin B pada variasi konsentrasi doping katalis dengan fotosonolisis

Gambar 4 menunjukkan bahwa persen degradasi pada variasi jumlah penambahan doping Fe 10% dan 15% menunjukkan kestabilan dalam mendegradasi rhodamin B. Akan tetapi persen degradasi tertinggi terdapat pada variasi jumlah doping Fe 20% yaitu 23,1%. Hasil yang diperoleh dari penelitian menunjukkan bahwa katalis ZnO-Fe merupakan material fotokatalis yang mampu mendegradasi zat warna rhodamin B. Namun, dinilai kurang efektif karena persentase degradasi yang dihasilkan kecil. Proses degradasi suatu larutan zat warna akan menyebabkan intensitas warnanya

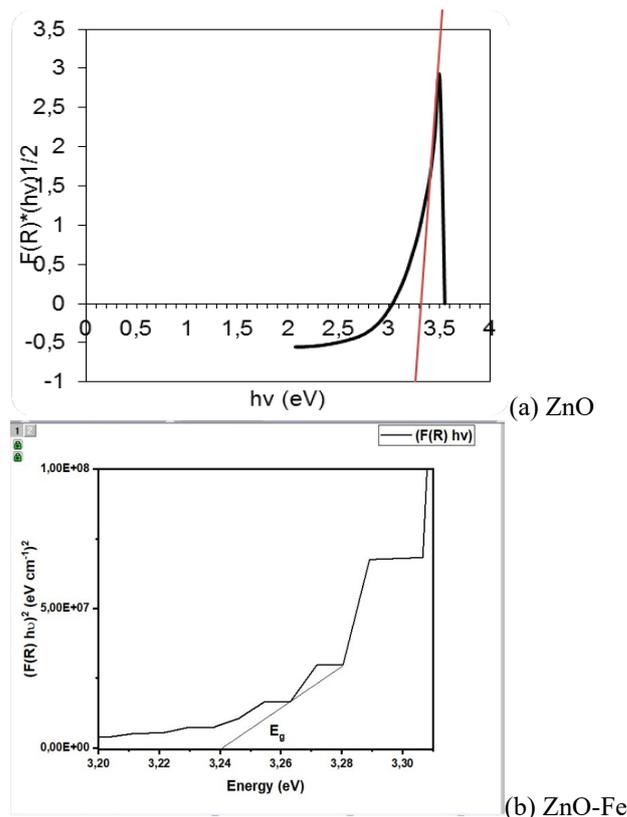
berkurang (8). Namun, ini tidak terlihat dari perubahan fisik zat warna *rhodamin B* yang awalnya berwarna pink (ungu kemerahan) dan setelah didegradasi tetap berwarna pink, hanya saja intensitas kepekatan warnanya berkurang tidak signifikan. Hal ini menunjukkan bahwa penambahan *doping* Fe pada ZnO mampu mendegradasi zat warna dengan membentuk pori-pori pada permukaan katalis, sehingga meningkatkan luas permukaan ZnO, dan meningkatkan kontak antara elektron dan lubang/*hole* yang dihasilkan oleh katalis dan reaktan. Penambahan doping juga meningkatkan efisiensi katalis sehingga laju penyerapan katalis kecil dan memicu pembentukan radikal hidroksil yang lebih banyak (13). Namun, pada penelitian yang telah dilakukan ternyata kemampuan doping Fe dalam mendegradasi *Rhodamin B* tidak terlalu besar.

Pada penambahan *doping* Fe 25% terjadi penurunan persen degradasi hal ini dikarenakan terbatasnya penetrasi foton pada permukaan katalis yang kontak dengan larutan *rhodamin B* sehingga zat warna yang teradsorpsi lebih banyak pada permukaan katalis yang akan menghambat penyerapan sinar UV pada katalis. Penambahan Fe secara berlebih menyebabkan bagian aktif katalis yang berkontak dengan larutan *rhodamin B*, tidak mendapatkan penetrasi foton yang optimal dan memungkinkan akan terjadi rekombinasi elektron dan *hole* sebelum sampai pada permukaan sehingga akan mengurangi pembentukan $\bullet\text{OH}$ (14). Rendahnya persentase degradasi yang dihasilkan dari ZnO-Fe 20% bisa jadi disebabkan karena *doping* dengan Fe akan menyebabkan distribusi yang tidak merata pada permukaan larutan *rhodamin B* sehingga tidak terjadi kontak langsung dengan sinar UV dalam menghasilkan $\bullet\text{OH}$.

Berdasarkan kurva diatas, dapat dikatakan penambahan doping Fe 20% dengan persen degradasi sebesar 23,10% merupakan konsentrasi doping maksimum yang diperoleh dalam mendegradasi *rhodamin B*.

B. Karakterisasi Katalis ZnO doping Fe dengan UV DRS

Karakterisasi dengan UV DRS dilakukan pada kondisi konsentrasi maksimum ZnO-Fe yang diperoleh saat degradasi, yaitu pada konsentrasi ZnO-Fe 20%. Pada penelitian ini dilakukan pengukuran *band gap* pada ZnO, sampel ZnO-Fe 20% hasil dari degradasi *rhodamin B* secara fotolisis. Nilai *band gap* berpengaruh terhadap kinerja semikonduktor dalam mengalirkan elektron dan *hole*. *Energy gap* yang kecil menyebabkan lompatan elektron dari pita valensi ke pita konduksi sehingga electron tidak dapat bergerak bebas, sementara *band gap* yang terlalu besar dapat menghambat lompatan dan aliran elektron (8). Berdasarkan hasil yang diperoleh grafik dan nilai *band gap* pada konsentrasi katalis maksimum yaitu ZnO-Fe 20% dapat dilihat pada Gambar 5.



Gambar 5. Grafik band gap ZnO & ZnO-Fe20 % dengan UV DRS

TABEL 1
NILAI CELAH PITA ZNO DAN ZNO-Fe 20%

Sampel	Band gap (eV)
ZnO	3,37
ZnO- Fe 20%	3,24

Dapat dilihat bahwa adanya pendopongan Fe pada katalis ZnO menyebabkan terbentuknya *band gap* tambahan yang berdampak pada penurunan nilai *band gap* sehingga jarak antara pita konduksi dan pita valensi menjadi lebih dekat dan eksitasi e^- menjadi lebih cepat, sehingga energi foton yang dibutuhkan untuk mengeksitasi menjadi lebih sedikit (8). Proses penggabungan ZnO dan Fe menyebabkan terjadinya transfer elektron (e^-) dan *hole* (h^+) dari satu semikonduktor ke semikonduktor lain sehingga dapat mengurangi *band gap* energi ZnO sehingga penyerapan ZnO akan bergeser ke arah sinar tampak (15). Nilai *band gap* dari semikonduktor ditentukan menggunakan Kubelka-Munk Theory.

$$F(R) = \frac{K}{S} = \frac{(1 - R)^2}{2R}$$

Nilai *band gap* ZnO dan ZnO-Fe 20% dihitung dari spektra reflektannya. Dari grafik dan tabel diatas menunjukkan dengan

adanya doping Fe pada ZnO membuat nilai band gap turun yang awalnya 3,37 eV setelah di doping menjadi 3,24 eV. Oleh karena, nilai band gap yang dihasilkan pada doping Fe 20% kecil. Jadi, tidak terlalu menunjukkan korelasi dengan aktifitas fotokatalitik yang dihasilkan. Hal ini terlihat dari nilai % degradasi yang didapat menggunakan katalis ZnO-Fe 20% terlalu kecil.

IV. KESIMPULAN

Berdasarkan hasil dan pembahasan disimpulkan bahwa :

1. Proses degradasi *rhodamin B* pada variasi waktu radiasi secara fotosonolisis diperoleh waktu maksimum pada 150 menit dengan persentase degradasi tertinggi yaitu 91,19%.
2. Pengaruh konsentrasi katalis pada proses degradasi *rhodamin B* pada waktu 150 menit yang merupakan waktu maksimum diperoleh pada konsentrasi katalis ZnO-Fe 20% dengan persen degradasi 23,10%.
3. Karakterisasi katalis ZnO-Fe 20% menggunakan spektrofotometer UV-DRS diperoleh nilai *band gap* ZnO-Fe 20% sebesar 3,24 eV.

REFERENSI

1. Melysa, Abrar, Syarif DG. Green Synthesis dan Karakterisasi Fotokatalitik Nanopartikel ZnO. e-Proceeding Eng. 2016;4(1):18–9.
2. Fernandez BR. Sintesis nanopartikel. Metode Sintesis Nanopartikel. 2011.
3. Maya-Treviño ML, Guzmán-Mar JL, Hinojosa-Reyes L, Ramos-Delgado NA, Maldonado MI, Hernández-Ramírez A. Activity of the ZnO-Fe₂O₃ catalyst on the degradation of Dicamba and 2,4-D herbicides using simulated solar light. Ceram Int. 2014.
4. Fauriani R. Sintesis Dan Karakterisasi Tio₂ / Ti Terdoping Fe (III). 2019;8(2):73–81.
5. Khan ZR, Khan MS, Zulfequar M, Shahid Khan M. Optical and Structural Properties of ZnO Thin Films Fabricated by Sol-Gel Method. Mater Sci Appl. 2011.
6. Arie Ardiansyah 4311409038. Sintesis Nanosilika Dengan Metode Sol-Gel Dan Uji Hidrofobitasnya Pada Cat Akrilik. Indones J Chem Sci. 2015;4(3).
7. Shakti N, Gupta PS. Structural and Optical Properties of Sol-gel Prepared ZnO Thin Film. Appl Phys Res. 2010;
8. Ciciliati MA, Silva MF, Fernandes DM, De Melo MAC, Hechenleitner AAW, Pineda EAG. Fe-doped ZnO nanoparticles: Synthesis by a modified sol-gel method and characterization. Mater Lett. 2015;159:84–6.
9. Sakthivel S, Neppolian B, Shankar M V., Arabindoo B, Palanichamy M, Murugesan V. Solar photocatalytic degradation of azo dye: Comparison of photocatalytic efficiency of ZnO and TiO₂. Sol Energy Mater Sol Cells. 2003.
10. Sanjaya H, Rida P, K.W.N S. Degradasi Methylene Blue Menggunakan Katalis Zno-Peg Dengan Metode Fotosonolisis. Eksakta Berk Ilm Bid MIPA. 2017;18(02):21–9.
11. Septiani U, Bella I, - S. Pembuatan Dan Karakterisasi Katalis Zno/Karbon Aktif Dengan Metode Solid State Dan Uji Aktifitas Katalitiknya Pada Degradasi Rhodamin B. J Ris Kim. 2014.
12. Amelia F. Degradasi Zat Warna Rhodamin B Secara Sonolisis Menggunakan Katalis Zno-H₂O₂. J Dimens. 2016.
13. S, Amelia F, Liansari O, Suyani H, Yusuf Y. Penggunaan Katalis Zno-H₂O₂ Untuk Degradasi Zat Warna Rhodamin B Dan Alizarin-S. J Ris Kim. 2015.
14. Arief S, - S, Roza PP. Degradasi Senyawa Rhodamin B Secara Sonolisis Dengan Penambahan Tio₂ Hasil Sintesa Melalui Proses Sol-Gel. J Ris Kim. 2015.
15. Ba-Abbad MM, Kadhum AAH, Mohamad AB, Takriff MS, Sopian K. Visible light photocatalytic activity of Fe³⁺-doped ZnO nanoparticle prepared via sol-gel technique. Chemosphere [Internet]. 2013;91(11):1604–11. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2012.12.055>