



## Sintesis Keramik Komposit $ZrO_2-ZnFe_2O_4$ sebagai Fotokatalis Magnetik untuk Degradasi Metilen Biru

Arie Hardian<sup>a\*</sup>, Rina Herdiana Putri<sup>a</sup>, Senadi Budiman<sup>a</sup>, Dani Gustaman Syarif<sup>b</sup>

<sup>a</sup>Jurusan Kimia, Fakultas Sains dan Informatika, Universitas Jenderal Achmad Yani, Jl. Terusan Jenderal Sudirman, Cimahi 57126 Telp. (022) 663375

<sup>b</sup>Pusat Sains dan Teknologi Nuklir Terapan (PSTNT), Badan Tenaga Nuklir Nasional (BATAN), Jl. Tamansari No. 71, Bandung 40132, Indonesia

\*Corresponding author: [arie.hardian@lecture.unjani.ac.id](mailto:arie.hardian@lecture.unjani.ac.id)

DOI: 10.20961/alchemy.17.1.39240.43-53

Received 17 January 2020, Accepted 19 January 2021, Published 08 March 2021

### Kata kunci:

fotokatalis magnetik;  
keramik komposit;  
mineral lokal;  
 $ZrO_2-ZnFe_2O_4$ .

**ABSTRAK.** Metilen biru merupakan salah satu zat pewarna dalam limbah cair tekstil yang dapat merusak ekosistem perairan dan mempunyai nilai ambang batas 5 mg/L. Salah satu cara untuk mengolah MB dalam larutan yaitu dengan fotokatalisis mengingat sederhana, cepat, dan mudah diregenerasi. Namun, cara ini memiliki kekurangan yakni waktu pemisahan yang lama. Penambahan sifat magnetik ke dalam material fotokatalis yang kemudian disebut fotokatalis magnetik dapat mengatasi kelemahan dari fotokatalis konvensional. Dalam penelitian ini, fotokatalis magnetik berbasis komposit  $ZrO_2-ZnFe_2O_4$  telah berhasil disintesis menggunakan metode kopresipitasi sederhana dengan memanfaatkan mineral lokal pasir Zircon. Komposit yang dihasilkan dikarakterisasi menggunakan *X-Ray Diffraction (XRD)*, *Scanning Electron Microscopy with Energy Dispersive Spectroscopy (SEM/EDS)*, *Surface Area Analyzer (SAA)*. Evaluasi terhadap kinerja fotokatalis diamati menggunakan metode spektrofotometri UV-Vis.  $ZrO_2-ZnFe_2O_4$  yang dihasilkan mengandung kristal  $ZnFe_2O_4$  berstruktur kubik. Partikel komposit memiliki bentuk irregular dan teraglomerasi. Komposit mengandung 6,52 Zr; 9,31 Zn; 23,58 Fe; dan 58,73 O dalam %atom, sesuai dengan stoikiometrinya. Luas permukaan spesifik  $ZrO_2-ZnFe_2O_4$  sebesar 112,375  $m^2/g$ . Sifat magnet dikonfirmasi menggunakan medan magnet eksternal yang menunjukkan bahwa komposit  $ZrO_2-ZnFe_2O_4$  memiliki sifat magnet lemah. Kondisi optimum untuk fotodegradasi MB oleh komposit  $ZrO_2-ZnFe_2O_4$  dihasilkan pada pH 10 selama 120 menit dengan %degradasi MB sekitar 94,00%.

### Keywords:

magnetic photocatalyst;  
ceramics composite;  
local mineral;  
 $ZrO_2-ZnFe_2O_4$ .

**ABSTRACT.** Synthesis of  $ZrO_2-ZnFe_2O_4$  Composite Ceramics as Magnetic Photocatalyst for Methylene Blue Degradation. Methylene blue (MB) is one of the dye compounds in textile wastewater that can damage aquatic ecosystems and has a threshold value of only 5 mg/L. The alternative way to treat MB in aqueous solutions is photocatalysis which has simple, fast, and easy regenerate properties but has a drawback such as a long separation time. Immersing magnetic properties to photocatalyst material called magnetic photocatalyst can solve the weakness of conventional photocatalyst. In this work, the magnetic photocatalyst of  $ZrO_2-ZnFe_2O_4$  was synthesized by simply co-precipitation method from local natural sources Zircon sand. The composites were then characterized using *X-Ray Diffraction (XRD)*, *Scanning Electron Microscopy with Energy Dispersive Spectroscopy (SEM/EDS)*, *Surface Area Analyzer (SAA)*. The evaluation of photocatalytic performance was observed by using a spectrophotometer UV-Vis. The obtained  $ZrO_2-ZnFe_2O_4$  reveals a cubic structure of  $ZnFe_2O_4$ . The composites particles have an irregular and agglomerated shape. The obtained  $ZrO_2-ZnFe_2O_4$  contained 6.52 of Zr, 9.31 of Zn, 23.58 of Fe, and 58.73 of O in atomic percentage, corresponding to its stoichiometry. The specific surface area of  $ZrO_2-ZnFe_2O_4$  was 112.376  $m^2/g$ . The magnetic properties were confirmed by an external magnetic field showing that the composite has weak magnetic properties. The optimum condition for photodegradation of methylene blue by  $ZrO_2-ZnFe_2O_4$  was obtained at pH 10 for 120 minutes with methylene blue degradation percentage (%D) approximately 94.00%.

## PENDAHULUAN

Pesatnya perkembangan sektor industri, selain memberi berbagai kemudahan bagi manusia, misalnya efisiensi waktu, tenaga, dan biaya, juga memberikan dampak negatif bagi lingkungan seperti pencemaran limbah industri, terutama limbah industri tekstil. Dalam proses pewarnaan tekstil, sebagian besar zat warna yang digunakan akan terbuang sebagai limbah. Pada umumnya, zat warna dari limbah cair industri tekstil merupakan suatu senyawa organik yang memiliki struktur aromatik sehingga sulit terdegradasi secara alamiah dan tentunya tidak ramah lingkungan (Ayu *et al.*, 2015). Zat warna yang sering digunakan pada industri tekstil adalah metilen biru. Metilen biru merupakan senyawa aromatik heterosiklik kationik (Lestari *et al.*, 2015). Menurut SK Menteri

Lingkungan Hidup No. 5 Tahun 2014 bahwa nilai ambang batas dari konsentrasi metilen biru yang diperbolehkan dalam perairan yaitu sekitar 5 mg/L.

Beberapa metode yang dapat dilakukan untuk meminimalisir kandungan zat warna dalam limbah industri tekstil antara lain metode biologi, koagulasi, elektrokoagulasi, adsorpsi, ozonisasi, dan klorinasi. Namun, metode-metode tersebut kurang efektif dalam mengatasi limbah zat warna tekstil bahkan sering kali menimbulkan persoalan baru bagi lingkungan seperti dihasilkannya fasa baru yang mengandung polutan yang lebih terkonsentrasi (Ayu *et al.*, 2015). Selain itu, sifatnya hanya memindahkan zat warna dari fasa cair ke dalam fasa padat, bukan menguraikan senyawa-senyawa kompleks pembentukan warna. Partikel-partikel warna yang menggumpal bersama bahan perlu diproses lebih lanjut sehingga tidak menimbulkan pencemaran lanjutan atau limbah baru (Widiyandari and Burhanudin, 2012). Oleh karena itu, dikembangkan metode semikonduktor fotokatalis magnetik yang dapat menjadi alternatif, keunggulan penggunaan semikonduktor fotokatalis magnetik diantaranya dapat menguraikan zat warna menjadi molekul CO<sub>2</sub> dan H<sub>2</sub>O sehingga tidak akan membahayakan lingkungan, bisa digunakan berulang kali, biayanya murah, prosesnya relatif cepat, tidak beracun, dan punya kemampuan penggunaan jangka panjang (Sumarlan *et al.*, 2016).

Zirkonia yang disintesis dari mineral lokal merupakan salah satu bahan semikonduktor yang baik untuk fotokatalis, karena dilihat dari karakteristik seperti luas permukaan yang besar (Aflaki and Davar 2016), celah pita yang besar ( $E_g$  5 – 5,5 eV) (Mataji *et al.*, 2018), nilai negatif yang tinggi pada potensial pita konduksi (dengan potensial pita konduksi -1,0 V) (Aflaki and Davar, 2016), *inert*, stabilitas termal yang tinggi, mempunyai sifat oksidasi dan reduksi dari keasaman dan kebasaan yang dimiliki, mudah menghasilkan *hole* oksigen sebagai pembawa katalis sehingga menghasilkan interaksi dengan komponen aktif, murah, dan mudah didapat (Gurushantha *et al.*, 2017).

Spinel magnet dengan formula MFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (M = kation logam divalen, seperti: Zn, Mn, Co) merupakan material yang biasanya digunakan sebagai pembawa sifat magnetis (Nurhasanah *et al.*, 2018) dengan struktur kristal kubik spinel (Asmin *et al.*, 2015). Diantara oksida ferit, *zinc ferrite* (ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) merupakan salah satunya, memiliki nilai band gap  $E_g$  1,9 eV (Shahraki *et al.*, 2012), stabilitas fotokimia yang baik dan pembawa sifat magnetis (Nurhasanah *et al.*, 2018), sehingga pembuatan keramik komposit ZrO<sub>2</sub>-ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> dilakukan agar komposit mempunyai sifat fotokatalis dan sifat magnetik, serta akan memberikan kemudahan dalam separasi dan regenerasi.

Chen *et al.* melaporkan keramik komposit ZrO<sub>2</sub>-ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> dengan metode hidrotermal dalam mendegradasi 2,4-dinitrofenol, menunjukkan 90% efisiensi degradasi fotokatalitiknya. Kerja ini menunjukkan prospek yang baik untuk menghilangkan polutan organik dalam air (Chen *et al.*, 2017). Rahmayeni *et al.* melaporkan bahwa keramik komposit ZnO-ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> dengan metode sol-gel dan metode hidrotermal dalam mendegradasi pewarna jenis *Congo Red*, hasil menunjukkan bahwa nanokomposit tersebut menunjukkan aktivitas yang lebih tinggi daripada ZnO murni dan aktivitas tertinggi diperoleh untuk nanokomposit dengan rasio molar ZnO ke ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> dari 1:0,05 dengan penurunan persentase *Congo Red* mencapai 97,10% setelah 3 jam penyinaran (Rahmayeni *et al.*, 2017). Nurhasanah *et al.* melaporkan bahwa spinel magnet ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> dengan metode presipitasi dalam mendegradasi larutan *rhodamine B*, menunjukkan nanopartikel ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> memiliki celah energi 2,04 eV dan memiliki aktivitas fotokatalis yang cukup baik dengan cahaya UV dan cahaya tampak. Penurunan konsentrasi *rhodamine B* lebih cepat dan tajam setelah diiradiasi dengan cahaya UV dibandingkan dengan cahaya tampak (Nurhasanah *et al.*, 2018).

Mineral lokal seperti pasir zirkon di Indonesia khususnya Pulau Kalimantan depositnya cukup besar dan hingga saat ini belum dimanfaatkan secara maksimal meskipun memiliki peranan yang sangat luas dalam berbagai industri (Senyan *et al.*, 2013). Salah satu contohnya sebagai fotokatalis untuk mengatasi limbah cair tekstil. Dalam penelitian ini, fotokatalis magnetik berbasis komposit ZrO<sub>2</sub>-ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> telah berhasil disintesis dengan memanfaatkan mineral lokal pasir zirkon. Karakteristik komposit serta evaluasi terhadap kinerja fotokatalisnya dalam mendegradasi metilen biru turut dilakukan dalam penelitian ini.

## METODE PENELITIAN

### Alat dan Bahan

Alat yang digunakan dalam penelitian ini yaitu alat gelas laboratorium, *hot plate* dengan *stirrer* magnetik (Termolyne Cimarec 2), mortar dan pestle alumina, furnace, oven (Memmert), krus alumina, alat ultrasonikasi (Bransonic 1510), *X-Ray Diffractometer* (XRD, Bruker D8 Advance), *Scanning Electron Microscope with Energy Dispersive X-Ray Spectrophotometer* (SEM/EDS, JEOL), *Surface Area Analyzer* (SAA, Quantachrome NOVA 2200e), set reaktor fotokatalisis, dan spektrofotometer UV-Vis (Genesys 10s). Bahan yang digunakan yaitu pasir

zirkon yang diperoleh dari produk samping industri pertambangan timah, Bangka, Indonesia, NaOH, HCl,  $\text{NH}_4\text{OH}$ ,  $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (Aldrich),  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (Aldrich), dan metilen biru.

### Sintesis $\text{ZrO}_2$ dari Pasir Zirkon

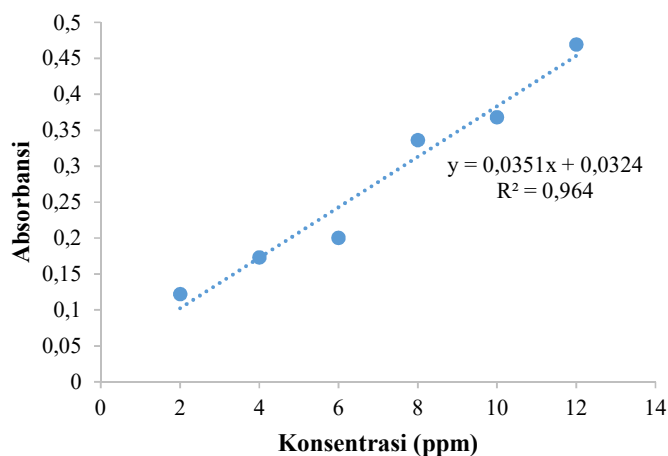
Pembuatan  $\text{ZrO}_2$  dilakukan dengan menggunakan metode fusi kaustik dan presipitasi. Langkah pertama yaitu meleburkan pasir zirkon dengan NaOH dengan perbandingan berat pasir zirkon:NaOH sebesar 5:9. Langkah selanjutnya, campuran tersebut dikalsinasi pada suhu  $700\text{ }^\circ\text{C}$  selama 2 jam. Setelah dikalsinasi campuran dicuci dengan akuades sampai larutan tidak berwarna dan pH netral. Setelah itu dilakukan filtrasi, residu yang terbentuk dicek pH netral dan dikeringkan. Residu kering kemudian dilarutkan pada HCl 5 M dengan perbandingan 1:10 (b/v), sambil diaduk dan didiamkan selama 1 hari dalam suhu ruang. Setelah itu disaring, filtrat yang terbentuk disonikasi selama 60 menit, kemudian diendapkan dengan  $\text{NH}_4\text{OH}$  secara perlahan sambil diaduk menggunakan *magnetic stirrer* selama 60 menit. Selanjutnya endapan dicuci dengan akuades dan dikeringkan dalam suhu  $100\text{ }^\circ\text{C}$  dan dikalsinasi pada  $500\text{ }^\circ\text{C}$  selama 3 jam untuk mendapatkan  $\text{ZrO}_2$ . Zirkonia kemudian dikarakterisasi dengan menggunakan *X-Ray Diffraction* (XRD, Bruker D8 Advance).

### Sintesis Keramik Komposit $\text{ZrO}_2\text{-ZnFe}_2\text{O}_4$

Pembuatan keramik komposit  $\text{ZrO}_2\text{-ZnFe}_2\text{O}_4$  menggunakan metode kopresipitasi dengan cara melarutkan masing-masing  $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  dan  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  dengan rasio mol 1:2 dalam akuades, kemudian kedua larutan tersebut dicampurkan dan diaduk menggunakan *magnetic stirrer* selama 30 menit. Setelah itu, ditambahkan tetes demi tetes ke dalam NaOH 2 M sambil diaduk sampai terbentuk endapan. Endapan yang terbentuk dicuci dengan akuades sampai pH netral, setelah itu dikeringkan pada suhu  $100\text{ }^\circ\text{C}$  dan dikalsinasi pada suhu  $500\text{ }^\circ\text{C}$  selama 3 jam maka terbentuk serbuk  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ . Serbuk  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  tersebut ditambahkan ke dalam larutan  $\text{ZrOCl}_2$  yang terbentuk, selanjutnya dilakukan sonikasi selama 60 menit. Langkah selanjutnya adalah memasukkan tetes demi tetes larutan  $\text{NH}_4\text{OH}$  secara perlahan sambil diaduk menggunakan *magnetic stirrer* selama 60 menit. Selanjutnya, cuci endapan dengan akuades dan dikeringkan pada suhu  $100\text{ }^\circ\text{C}$  serta dikalsinasi pada suhu  $500\text{ }^\circ\text{C}$  selama 3 jam. Serbuk  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  dikarakterisasi dengan *X-Ray Diffraction* (XRD) dan keramik komposit di karakterisasi dengan *X-Ray Diffraction* (XRD, Bruker D8 Advance), *Scanning Electron Microscope with Energy Dispersive X-ray Spectroscopy* (SEM/EDS, JEOL), dan *Surface Area Analyzer* (SAA, Quantachrome NOVA 2200e).

### Kalibrasi Metilen Biru

Kurva kalibrasi metilen biru dibuat dengan mengukur larutan metilen biru dengan variasi konsentrasi menggunakan spektrofotometer UV-Vis pada panjang gelombang 663 nm. Konsentrasi larutan metilen biru yang diukur adalah 2, 4, 6, 8, 10, dan 12 ppm. Kurva kalibrasi yang diperoleh diperlihatkan pada Gambar 1.



Gambar 1. Kurva kalibrasi metilen biru.

Persamaan garis pada kurva kalibrasi digunakan untuk menentukan konsentrasi akhir dari larutan metilen biru setelah proses fotodegradasi. Selanjutnya persentase degradasi diperoleh dengan memasukkan konsentrasi dari metilen biru ke dalam rumus persentase degradasi dengan notasi (%D) menurut (Rahmayeni *et al.*, 2017) dalam persamaan (1).

$$\%D = \frac{c_0 - c_t}{c_0} \times 100\% \quad (1)$$

Keterangan:

%D = persen degradasi (%)

$C_0$  = konsentrasi awal dari metilen biru (ppm)

$C_t$  = konsentrasi metilen biru pada waktu  $t$  (ppm)

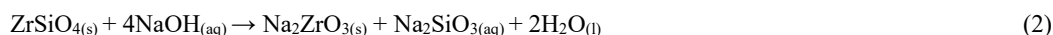
### Uji Fotokatalis Magnetik $ZrO_2$ - $ZnFe_2O_4$ terhadap Metilen Biru

Larutan metilen biru 10 mg/L sebanyak 10 mL dimasukan ke dalam gelas kimia 50 mL. Selanjutnya, sebanyak 0,01 g  $ZrO_2$ - $ZnFe_2O_4$  ke dalam larutan metilen biru. Campuran tersebut kemudian diaduk menggunakan *magnetic stirer* dan diiradiasi dengan sinar UV selama 15, 30, 45, 60, 90, 120 menit pada pH 5, pH 7, dan pH 10. Campuran kemudian dipisahkan menggunakan *centrifuge* selama 10 menit, kemudian diukur absorbansinya dengan spektrofotometer UV-VIS pada panjang gelombang 663 nm. Di sisi lain, optimasi dengan tahapan yang sama dilakukan pada kondisi sampel tidak diiradiasi dengan sinar UV.

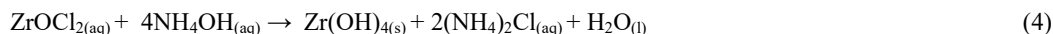
### HASIL DAN PEMBAHASAN

Sintesis  $ZrO_2$  pada penelitian ini menggunakan bahan dasar pasir zirkon ( $ZrSiO_4$ ) dengan menerapkan metode fusi kaustik dan presipitasi. Menurut Syarif *et al.* yang melaporkan bahwa komposisi mayor dari pasir zirkon ( $ZrSiO_4$ ) adalah  $SiO_2$  sebesar 34,13% dan  $ZrO_2$  65,22% dalam berat (Syarif, 2014). Penambahan NaOH padat dengan proses kalsinasi bertujuan untuk mendekomposisi zirkonium silikat ( $ZrSiO_4$ ) menjadi natrium zirkonat ( $Na_2ZrO_3$ ) dan natrium silikat ( $Na_2SiO_3$ ). Kuatnya ikatan antara zirkonium dan silikat pada  $ZrSiO_4$  membuat sulit terdekomposisi, sehingga dibutuhkan energi yang tinggi dan NaOH berlebih untuk memutus ikatan tersebut (Mutimmah *et al.*, 2013).

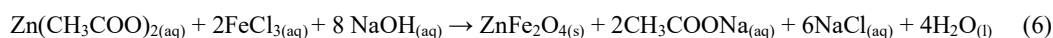
Proses dekomposisi dari pasir zirkon ( $ZrSiO_4$ ) dengan metode fusi kaustik diperoleh serbuk berwarna putih. Kemudian dilarutkan ke dalam akuades sehingga diperoleh endapan berwarna putih dan filtrat berwarna biru. Endapan putih merupakan natrium zirkonat ( $Na_2ZrO_3$ ) dan filtrat yang berwarna biru yaitu ( $Na_2SiO_3$ ). Berdasarkan proses tersebut diperoleh larutan berwarna kuning yang merupakan larutan  $ZrOCl_2$ . Adapun persamaan reaksinya ditunjukkan dalam persamaan (2 dan 3) (Mutimmah *et al.*, 2013).



Tahap selanjutnya yaitu sintesis  $ZrO_2$  dari larutan  $ZrOCl_2$  yang telah disonikasi selama 60 menit dengan metode presipitasi. Presipitat yang digunakan dalam pembuatan  $ZrO_2$  adalah  $NH_4OH$  dan diatur sampai pH  $\geq 10$  karena pada pH tersebut merupakan pH optimum dalam pengendapan. Adapun reaksi yang terjadi dalam pembentukan  $ZrO_2$  ditunjukkan dalam persamaan (4 dan 5) (Senyan *et al.*, 2013).



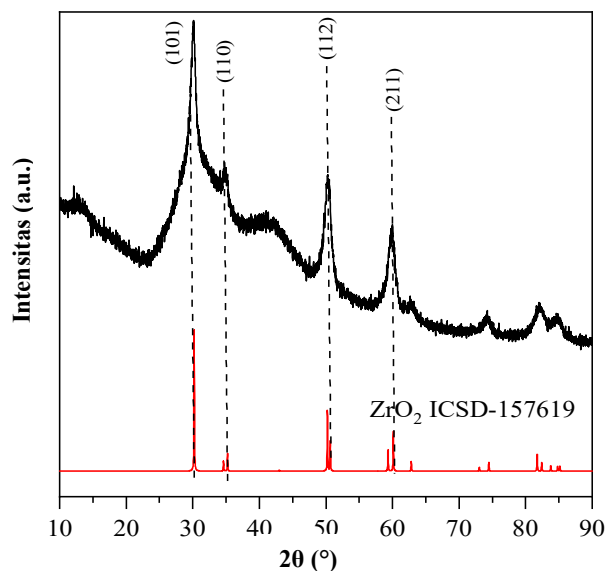
Serbuk  $ZnFe_2O_4$  dihasilkan melalui proses kopresipitasi menggunakan NaOH sebagai agen presipitat. Reaksi yang terlibat dalam proses sintesis  $ZnFe_2O_4$  ditunjukkan dalam persamaan (6). Serbuk hitam  $ZnFe_2O_4$  yang dihasilkan kemudian dicampurkan ke dalam larutan  $ZrOCl_2$  yang kemudian larutan dipresipitasi menggunakan  $NH_4OH$  dan dikalsinasi. Komposit  $ZrO_2$ - $ZnFe_2O_4$  yang dihasilkan berupa serbuk berwarna hitam.



## Karakterisasi

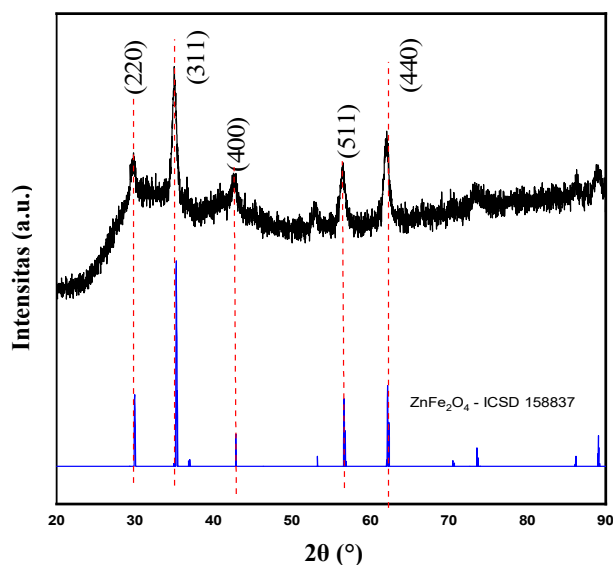
### X-Ray Diffraction (XRD)

Hasil karakterisasi XRD  $ZrO_2$  ditunjukkan pada Gambar 2. Pola difraksi sinar-X  $ZrO_2$  yang dihasilkan dari pasir zirkon melalui metode presipitasi (Gambar 2) memiliki kecocokan posisi sudut difraksi dari  $ZrO_2$  yang dihasilkan dengan *International Crystal Structure Database* (ICSD) nomor 157619 yaitu pada sudut-sudut ( $2\theta$ )  $30,1^\circ$ ;  $34,8^\circ$ ;  $50,3^\circ$ ; dan  $59,9^\circ$  yang mempunyai sistem kristal tetragonal dan memiliki tingkat kristalinitas 58,50% dan amorfus 41,50%. Pola difraksi ini sesuai dengan hasil penelitian Reddy *et al.* (2018).



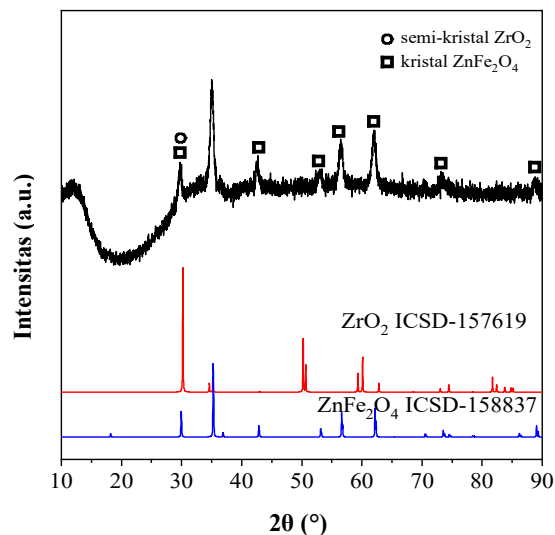
**Gambar 2.** Pola difraksi sinar-X  $ZrO_2$  yang dihasilkan dari pasir zirkon melalui metode presipitasi.

Hasil pola difraksi sinar-X  $ZnFe_2O_4$  dihasilkan dengan *International Crystal Structure Database* (ICSD) nomor 158837 yang ditunjukkan pada Gambar 3 yaitu pada sudut-sudut ( $2\theta$ )  $29,8^\circ$ ;  $35,0^\circ$ ; dan  $62,0^\circ$  serta mempunyai sistem kristal  $ZnFe_2O_4$  yaitu kubik serta memiliki tingkat kristalinitas 33,50% dan amorfus 66,50%. Nurhasah *et al.* melaporkan hal yg sama bahwa  $ZnFe_2O_4$  yang disintesis menggunakan metode presipitasi memiliki kecocokan dengan *International Crystal Structure Database* (ICSD) nomor 158837 yang digunakan yaitu pada sudut-sudut ( $2\theta$ )  $29,97^\circ$ ;  $35,29^\circ$ ; dan  $62,32^\circ$  dengan sistem kristal kubik (Nurhasanah *et al.*, 2018).



**Gambar 3.** Pola difraksi sinar-X  $ZnFe_2O_4$  yang melalui metode presipitasi.

Pada hasil pola difraksi sinar-X  $\text{ZrO}_2\text{-ZnFe}_2\text{O}_4$  (Gambar 4) terdapat kecocokan yang dihasilkan dengan *International Crystal Structure Database* (ICSD) nomor 157619 dan 158837. Kecocokan keduanya ada pada posisi sudut  $30^\circ$  pada sistem kristal  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  dan  $\text{ZrO}_2$  serta sisanya hanya sistem kristal  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  yang terlihat dalam sampel keramik komposit yaitu pada sudut-sudut ( $2\theta$ )  $35,0^\circ$ ;  $56,5^\circ$ ; dan  $62,0^\circ$ .

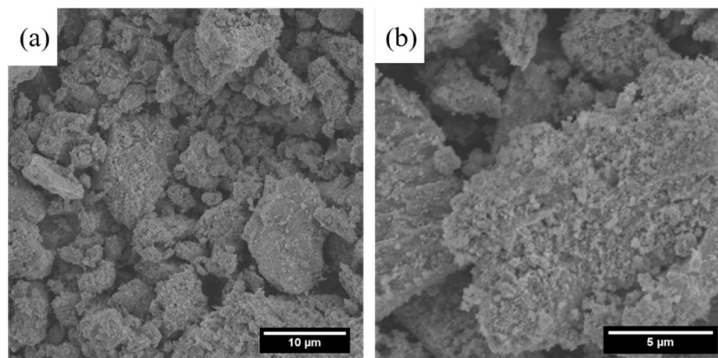


**Gambar 4.** Pola difraksi sinar-X  $\text{ZrO}_2\text{-ZnFe}_2\text{O}_4$  yang melalui metode kopresipitasi.

Rendahnya tingkat kristalinitas disebabkan oleh suhu kalsinasi yang rendah, mengingat semakin tinggi suhu kalsinasi dapat mengakibatkan pertumbuhan kristal yang semakin tinggi dan susunan atom dalam bahan semakin teratur sehingga mengubah dari fasa amorf menjadi fasa kristal (Diana *and* Pratapa, 2015). Dengan kata lain, rendahnya suhu kalsinasi membuat tingkat amorf semakin tinggi dan membuat ukuran partikel kristal semakin rendah (Indrani *and* Adi, 2012).

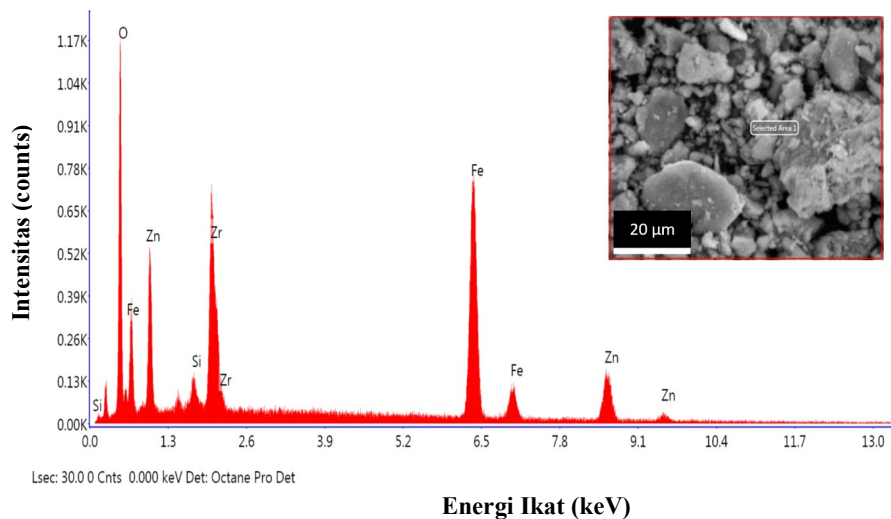
#### **Scanning Electron Microscope with Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy (SEM/EDS)**

Hasil morfologi dari permukaan dari keramik komposit  $\text{ZrO}_2\text{-ZnFe}_2\text{O}_4$  diperlihatkan pada citra SEM di Gambar 5. Berdasarkan Gambar 5(a), permukaan keramik komposit  $\text{ZrO}_2\text{-ZnFe}_2\text{O}_4$  memiliki morfologi yang heterogen dan teraglomerasi atau penumpukan partikel karena ukurannya yang tidak merata. Gambar 5(b) menunjukkan bentuk partikel yang terbentuk yaitu *irregular-shape* atau bentuk yang tidak beraturan. Degusty *et al.* melakukan penelitian mengenai sintesis  $\text{TiO}_2\text{-ZnFe}_2\text{O}_4$  menggunakan metode kopresipitasi mendapatkan bentuk partikel yang heterogen dan teraglomerasi dengan bentuk partikel yang *irregular shape* atau bentuk yang tidak beraturan (Degusty *et al.*, 2013).



**Gambar 5.** Citra SEM keramik komposit perbesaran (a) 2000 kali dan (b) 5000 kali.

Spektrum hasil pengujian EDS diperlihatkan pada Gambar 6. Hasil dari pengujian EDS menunjukkan komposisi (At%) Zr sebesar 6,52%; Zn sebesar 9,31%; Fe sebesar 23,58%; dan O sebesar 58,73%. Hal ini membuktikan bahwa pada keramik komposit yang disintesis terdapat unsur-unsur yang seharusnya yaitu Zr, Zn, Fe, dan O.



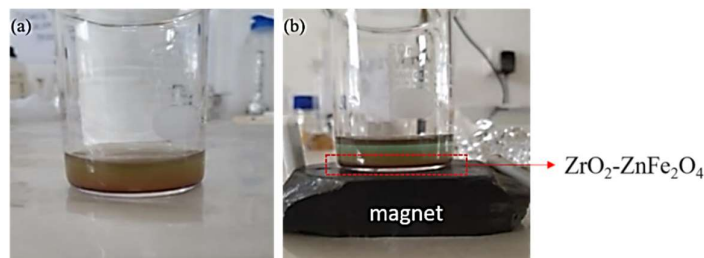
**Gambar 6.** Hasil pengujian *Energy Dispersive X-ray Spectroscopy* (EDS) pada  $\text{ZrO}_2\text{-ZnFe}_2\text{O}_4$ .

#### **Surface Area Analyzer (SAA)**

Hasil pengujian terhadap *Surface Area Analyzer* (SAA) didapatkan bahwa keramik komposit  $\text{ZrO}_2\text{-ZnFe}_2\text{O}_4$  mempunyai luas permukaan spesifik *Brunauer-Emmett-Teller* (BET) sebesar  $112,376 \text{ m}^2/\text{g}$ . Chen *et al.* melaporkan bahwa luas permukaan spesifik *Brunauer-Emmett-Teller* (BET) dari komposit  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4\text{-ZrO}_2$  (2:1) yang disintesis menggunakan metode hidrotermal diperoleh luas permukaan spesifik BET  $76,25 \text{ m}^2/\text{g}$  dan mempunyai kemampuan dalam mendegradasi 2,4-dinitrofenol dengan degradasi optimumnya sebesar 90% (Chen *et al.*, 2017). Menurut Nurhasni *et al.* melaporkan bahwa semakin besar luas permukaan spesifik suatu serbuk katalis maka semakin banyak limbah zat warna yang terserap pada permukaan serbuk katalis tersebut, sehingga dapat meningkatkan kemampuannya dalam mendegradasi limbah zat warna (Nurhasni *et al.*, 2018).

#### **Sifat Magnet Keramik Komposit $\text{ZrO}_2\text{-ZnFe}_2\text{O}_4$**

Dengan kemampuannya merespon magnet eksternal, sehingga diperkirakan akan memerlukan waktu lebih singkat dalam proses pemisahan komposit di dalam medium berair yang ditunjukkan pada Gambar 7. Hal ini disebabkan karena  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  atau *zinc ferrite* yang digunakan sebagai pembawa sifat magnet mempunyai sifat magnet yang lemah. Faktor yang menyebabkan sifat magnet dari  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  lemah yaitu dimungkinkan adanya fasa  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  yang bersifat antiferomagnetik dengan ditandai warna coklat pada sampel, sehingga menyebabkan menurunnya magnetisasi dari  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  (Asmin *et al.*, 2015). Nurhasnanah *et al.* melaporkan bahwa  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  mempunyai sifat magnet yang lemah (Nurhasnanah *et al.*, 2018). Selain itu, Asmin *et al.* melaporkan bahwa  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  mempunyai sifat magnet yang lemah karena adanya fasa  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  yang bersifat antiferomagnetik (Asmin *et al.*, 2015).



**Gambar 7.** (a) Metilen biru setelah proses fotodegradasi dan (b) metilen biru setelah didiamkan selama 12 menit di atas magnet.



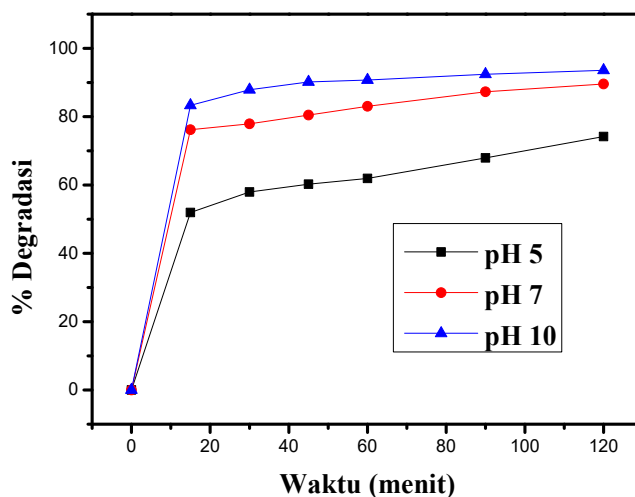
### Uji Fotokatalis Magnetik $ZrO_2-ZnFe_2O_4$ terhadap Metilen Biru

Panjang gelombang maksimal dari metilen biru 10 ppm didapat yaitu 663 nm. Panjang gelombang ini yang dijadikan acuan dalam pengukuran absorbansi selanjutnya dari setiap pengujian larutan metilen biru yang diukur. Menurut Megawati *et al.* (2013), panjang gelombang maksimum metilen biru adalah 663 nm. Suherjadi *et al.* (2014) melaporkan hal yang serupa bahwa dalam pengukurannya terhadap metilen biru didapatkan panjang gelombang maksimum pada 663 nm.

Sumber cahaya yang digunakan dalam pengujian fotodegradasi metilen biru yaitu sinar UV. Sinar UV menghasilkan foton dengan energi yang lebih besar daripada sinar tampak karena sinar UV akan menyebabkan eksitasi elektron dan pembentukan *hole* atau lubang elektron yang lebih banyak, serta menghasilkan radikal bebas yang lebih banyak pula sehingga dengan sinar UV menghasilkan degradasi fotokatalis yang lebih cepat (Nurhasanah *et al.*, 2018).

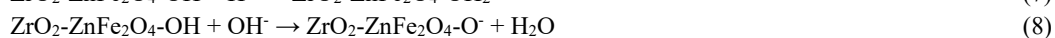
### Variasi pH dan Waktu Penyinaran

Dalam proses fotodegradasi, pH merupakan salah satu faktor yang mempengaruhi hasil degradasi metilen biru karena dapat menghasilkan radikal hidroksi pada proses fotodegradasi. Tujuan dari variasi pH adalah untuk mengetahui pengaruh pH pada reaksi fotodegradasi  $ZrO_2-ZnFe_2O_4$  terhadap metilen biru. Pada pengujian ini dilakukan pada konsentrasi metilen biru 10 ppm dengan massa  $ZrO_2-ZnFe_2O_4$  sebanyak 0,01 g dibuat berbagai variasi pH yaitu pH 5, pH 7, dan pH 10. Untuk memperoleh larutan pH tersebut dilakukan penambahan larutan HCl 0,5 M dan NaOH 0,5 M. Selain itu, dilakukan variasi waktu yaitu 15, 30, 45, 60, dan 90 menit. Waktu penyinaran menjadi salah satu faktor yang mempengaruhi hasil degradasi metilen biru. Semakin lama waktu penyinaran cahaya UV yang diberikan maka semakin banyak metilen biru yang terdegradasi. Hasil dari pengujian fotodegradasi diperlihatkan dalam Gambar 8.



**Gambar 8.** Kinerja fotodegradasi komposit  $ZrO_2-ZnFe_2O_4$  terhadap metilen biru dalam suasana pH 5, 7, dan 10.

Gambar 8 memperlihatkan bahwa hasil fotodegradasi paling tinggi yaitu pada pH basa yaitu pH 10 pada waktu 120 menit dengan persentase degradasi 94%. Hal ini disebabkan pada kondisi basa maka permukaan  $ZrO_2-ZnFe_2O_4$  bermuatan negatif dan pada kondisi asam maka permukaan  $ZrO_2-ZnFe_2O_4$  bermuatan positif. Adapun reaksi yang terjadi di permukaan diperlihatkan pada persamaan (7) untuk kondisi asam dan persamaan (8) untuk kondisi basa.



Ketika  $ZrO_2-ZnFe_2O_4$  ditambahkan ke dalam larutan metilen biru,  $ZrO_2-ZnFe_2O_4$  akan secara spontan menyerap air dan membentuk  $ZrO_2-ZnFe_2O_4-OH$ . Ketika lingkungannya memiliki kondisi pH asam, maka gugus  $OH^-$  akan berikatan dengan ion  $H^+$  dari asam dan membentuk  $ZrO_2-ZnFe_2O_4-OH_2^+$ . Hal ini menyebabkan

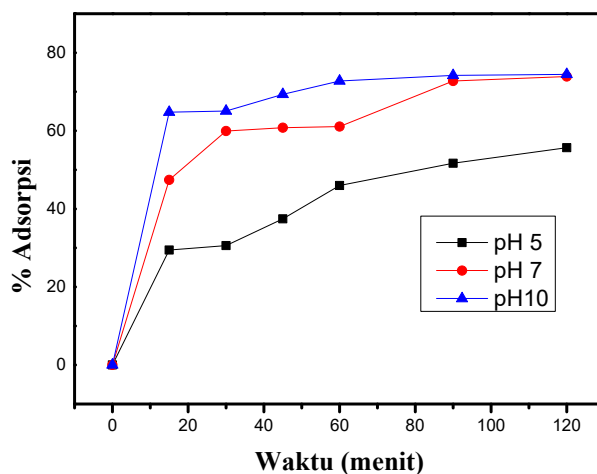


permukaan  $ZrO_2-ZnFe_2O_4$  bermuatan positif. Ketika lingkungan dalam kondisi basa, gugus  $OH^-$  pada permukaan  $ZrO_2-ZnFe_2O_4$  akan berinteraksi dengan ion  $OH^-$  dan membentuk  $ZrO_2-ZnFe_2O_4-O^-$ , sehingga mengakibatkan permukaan  $ZrO_2-ZnFe_2O_4$  menjadi bermuatan negatif. Pada permukaan  $ZrO_2-ZnFe_2O_4$  yang negatif akan mengalami kelebihan anion hidroksida ( $OH^-$ ) yang dapat membentuk hidroksil radikal ( $\bullet OH$ ) dalam mendegradasi metilen biru. Pada pH asam permukaan  $ZrO_2-ZnFe_2O_4$  bermuatan positif sehingga dapat menghambat reaksi pembentukan hidroksil radikal ( $\bullet OH$ ) karena permukaan  $ZrO_2-ZnFe_2O_4$  bersifat jenuh dengan kelebihan ion  $H^+$  sehingga permukaan  $ZrO_2-ZnFe_2O_4$  tertutup oleh molekul zat warna yang menyebabkan penyerapan radiasi UV pada permukaan menurun (Wahyu *and* Putri, 2014).

Selain itu, waktu penyinaran mempengaruhi hasil fotodegradasi terhadap metilen biru, semakin lama waktu penyinaran sinar UV pada keramik komposit maka metilen biru akan lebih banyak terdegradasi. Hal ini karena jumlah radikal hidroksil ( $\bullet OH$ ) yang terbentuk semakin banyak. Namun, laju degradasi metilen biru oleh komposit berjalan melambat seiring berjalannya waktu karena adanya proses adsorpsi pada komposit. Adsorpsi ini menghambat terjadinya reaksi fotokatalisis pada permukaan komposit.

Salah satu faktor lainnya yang mempengaruhi proses fotodegradasi yaitu luas permukaan. Luas permukaan yang besar pada  $ZrO_2-ZnFe_2O_4$  akan membuat kapasitas adsorpsi dari metilen biru meningkat sehingga akan lebih cepat terdegradasi karena menghasilkan elektron dan *hole* atau lubang elektron yang lebih banyak akibat dari tereksitasinya elektron dari pita valensi ke pita konduksi oleh sinar UV yang mengenai katalis. Elektron yang terbentuk akan bereaksi dengan  $O_2$  membentuk radikal oksigen ( $\bullet O_2^-$ ) dan *hole* atau lubang elektron akan bereaksi dengan  $OH^-$  membentuk radikal hidroksil ( $\bullet OH$ ). Radikal-radikal inilah yang akan mendegradasi metilen biru yang berada pada permukaan katalis sehingga membentuk  $CO_2$ ,  $H_2O$ ,  $NO_3^-$ , dan  $NH_4^+$  (Nurhasanah *et al.*, 2018).

Dalam penelitian ini, pengujian juga dilakukan tanpa diiradiasi sinar UV yang hasilnya disimpulkan sebagai proses adsorpsi. Berdasarkan Gambar 9 didapat bahwa persentase adsorpsi larutan metilen biru oleh keramik komposit lebih kecil daripada persentase fotodegradasi, persentase adsorpsinya sebesar 74,00% pada pH 10 dan waktu 120 menit. Hal ini dikarenakan luas permukaan spesifik dari  $ZrO_2-ZnFe_2O_4$  112  $m^2/g$ , sehingga memiliki kemampuan untuk mengadsorpsi metilen biru. Adapun penyinaran oleh sinar UV dapat meningkatkan persentase degradasi karena adanya eksitasi elektron dari pita valensi ke pita konduksi sehingga membentuk radikal oksigen ( $\bullet O_2^-$ ) dan radikal hidroksil ( $\bullet OH$ ) yang berperan dalam mendegradasi metilen biru.



**Gambar 9.** Kinerja adsorpsi komposit  $ZrO_2-ZnFe_2O_4$  dalam suasana pH 5, 7, dan 10.

## KESIMPULAN

$ZrO_2$  telah berhasil disintesis dari pasir zirkon menggunakan metode fusi kaustik dan presipitasi, keramik komposit  $ZrO_2-ZnFe_2O_4$  disintesis menggunakan metode kopresipitasi. Hasil karakterisasi keramik komposit  $ZrO_2-ZnFe_2O_4$  dari hasil pola difraksi sinar-X yaitu  $ZrO_2$  mempunyai sistem kristal tetragonal,  $ZnFe_2O_4$  kubik, dan keramik kompositnya hanya terlihat pada sistem kristal  $ZnFe_2O_4$ . Hasil analisis citra *Scanning Electron Microscopy* (SEM) memperlihatkan bahwa morfologi permukaan keramik komposit yaitu heterogen dan teraglomerasi, serta hasil *Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy* (EDS) diperoleh komposisi Zr sebesar 6,52%;

Zn sebesar 9,31%; Fe sebesar 23,58; dan O sebesar 58,73%. Hasil analisis menggunakan *Surface Area Analyzer* (SAA) didapatkan hasil luas permukaan spesifik dari sampel yaitu sebesar 112,376 m<sup>2</sup>/g. Hasil dari sifat magnet dari keramik komposit ZrO<sub>2</sub>-ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> dengan mengujinya menggunakan medan magnet eksternal yaitu mempunyai sifat magnet yang lemah. Keramik komposit ZrO<sub>2</sub>-ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> memiliki efektivitas fotodegradasi tertinggi sebesar 94,00% pada pH 10 selama 120 menit.

#### UCAPAN TERIMA KASIH

Terima kasih kepada Lembaga Penelitian dan Pengabdian kepada Masyarakat (LPPM) Universitas Jenderal Achmad Yani (Unjani) yang telah mendukung kegiatan penelitian ini dengan Hibah Penelitian Kompetitif Tahun 2019 dengan nomor SKEP/133/UNJANI/V/2019. Terima kasih kepada Yofi Ike Pratiwi, S.Si., Jakaria Usman, dan Muhamad Yamin yang telah membantu dalam beberapa teknis penelitian.

#### DAFTAR PUSTAKA

- Aflaki, M., and Davar, F. 2016. Synthesis, Luminescence and Photocatalyst Properties of Zirconia Nanosheets by Modified Pechini Method. *Journal of Molecular Liquids* 221, 1071–1079. doi: 10.1016/j.molliq.2016.06.067.
- Asmin, L.O., Mutmainah, and Suharyadi, E., 2015. Sintesis Nanopartikel Zinc Ferrite (ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) dengan Metode Kopersipitasi dan Karakterisasi Sifat Kemagnetannya. *Jurnal Fisika dan Aplikasinya*, 16(3).
- Ayu, I G., Saraswati, A., Diantariani, N.P., and Suarya, P., 2015. Fotodegradasi Zat Warna Tekstil Congo Red dengan Fotokatalis ZnO-Arang Aktif dan Sinar Ultraviolet (UV). *Jurnal Kimia* 9(2), 175–82. doi: 10.24843/JCHEM.2015.v09.i02.p06.
- Chen, X., Liu, Y., Xia, X., and Wang, L., 2017. Popcorn Balls-like ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-ZrO<sub>2</sub> Microsphere for Photocatalytic Degradation of 2,4-Dinitrophenol. *Applied Surface Science* 407, 470–78. doi: 10.1016/j.apsusc.2017.02.198.
- Diana, D. R., and Pratapa, S. 2015. Analisis Kristalinitas Serbuk Magnesium Oksida Hasil Sintesis Metode Logam-Terlarut Asam. *Jurnal Sains dan Seni ITS* 4(1), 4–7. doi: 10.12962/j23373520.v4i1.8462.
- Degusty, D., Rahmayeni, and Arief, S. 2013. Sintesis, Karakterisasi, dan Uji Aktivitas Fotokatalitik Nanokomposit TiO<sub>2</sub>-ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. *Jurnal Kimia Universitas Andalas* 2(2303), 98–103.
- Gurushantha, K., Anantharaju, K. S., Renuka, L., Sharma, S. C., Nagaswarupa, H. P., Prashantha, S. C., Vidya, Y. S., and Nagabhushana, H., 2017. New Green Synthesized Reduced Graphene Oxide-ZrO<sub>2</sub> Composite as High Performance Photocatalyst under Sunlight. *RSC Advances* 7(21), 12690–703. doi: 10.1039/C6RA25823A.
- Indrani, D. J., and Adi, W.A., 2012. Preparasi Nanokristalin Hidroksiapatit untuk Scaffold Rekayasa Jaringan Tulang. *Jurnal Sains Materi Indonesia*, 36–39. doi: 10.17146/jsmi.2012.13.4.4754.
- Lestari, Y.D., Wardhani, S.W., and Khunur, M.M., 2015. Degradasi Methylene Blue menggunakan Fotokatalis TiO<sub>2</sub>-N/Zeorlit dengan Sinar Matahari. *Jurnal Ilmu Kimia Universitas Brawijaya* 1(1), 592–598.
- Mataji, M., Ghorbani, M., and Gatabi, M., P., 2018. Structural, Optical and Magnetic Properties of Novel ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/ZrO<sub>2</sub> Mixed Metal Oxide Nanocomposite Synthesized by Hydrothermal Technique. *Journal of Alloys and Compounds* 757, 298–309. doi: 10.1016/j.jallcom.2018.05.050.
- Megawati, N.M.S., Putra, A.A.B., and Sibarani, J., 2013. Pemanfaatan Arang Batang Pisang (Musa Paradisiacal) untuk Menurunkan Kesadahan Air. *Jurnal Kimia* 7(2), 153–62. doi: 10.24843/JCHEM.2013.v07.i02.p06.
- Mutimmah, Yuswono, Akbar, S., Nugroho, D.W., Rahman, T.P., Nofrizal, Ikono, R., Siswanto, and Rochman, N.T., 2013. Optimasi Ekstraksi Zirkonia Berbahan Baku Pasir Zirkon Silikat melalui Reduksi Basa. In: *Prosiding Semirata FMIPA Universitas Lampung*. SEMIRATA2013, 10–13 Mei 2013, Lampung, Indonesia. Publikasi FMIPA UNILA, Lampung, pp. 401–404.
- Nurhasanah, I., Priyono, P., Karnaji, K., and Richardina, V., 2018. Fotokatalisis Nanopartikel Magnetis Zinc Ferrite dengan Penyinaran Cahaya UV dan Cahaya Tampak. *Jurnal Rekayasa Kimia dan Lingkungan* 13(1), 33–39. doi: 10.23955/rkl.v13i1.9953.
- Nurhasni, N., Mar'af, R., and Hendrawati, H., 2018. Pemanfaatan Kulit Kacang Tanah (*Arachis Hipogaea* L.) sebagai Adsorben Zat Warna Metilen Biru. *Jurnal Kimia VALENSI* 4(2), 156–67. doi: 10.15408/jkv.v4i2.8895.
- Rahmayeni, A., Ramadani, Y., Stiadi, N., Jamarun, Emriadi, and Arief, S. 2017. Photocatalytic Performance of ZnO-ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Magnetic Nanocomposites on Degradation of Congo Red Dye under Solar Light Irradiation. *Journal of Materials and Environmental Science* 8(5), 1634–43.
- Reddy, Venkata, C., Babu, B., Reddy, I.N., and Shim, J. 2018. Synthesis and Characterization of Pure Tetragonal ZrO<sub>2</sub> Nanoparticles with Enhanced Photocatalytic Activity. *Ceramics International* 44(6), 6940–48. doi:

- 10.1016/j.ceramint.2018.01.123.
- Senyan, H., Silalahi, I.H., and Harlia. 2013. Pengaruh Variasi Massa Natrium Hidroksida pada Pembuatan Zirkonium Oksida dari Pasir Mineral Zirkon Asal Mandor Kabupaten Landak. *Jurnal Kimia Khatulistiwa* 2(3), 157–62.
- Shahraki, Raeisi, R., Ebrahimi, S.A.S., and Ebrahimi, M. 2012. Composition and Magnetic Properties of Zinc Ferrite Nanoparticles Prepared by the Co-Precipitation Method at Different Temperatures. *Nanotech* 1, 398–400.
- Suheradi, A, Wardhani, S., and Purwonugroho, D. 2014. Studi Pengaruh Penambahan Hidrogen Peroksida ( $H_2O_2$ ) terhadap Degradasi Methylene Blue menggunakan Fotokatalis  $TiO_2$ –Bentonit. *Jurnal Ilmu Kimia Universitas Brawijaya* 2(2): 569–575.
- Sumarlan, I., Fatimah, I., and Wijaya, K. 2016. Sintesis dan Karakterisasi Fotokatalis  $TiO_2$ -Montmorilonit Terpillar Alumina. *Jurnal Pijar MIPA XI* (2), 87–93. doi: 10.29303/jpm.v11i2.108.
- Syarif, D.G., 2014. Characteristics of Water-ZrO<sub>2</sub> Nanofluids with Different pH Utilizing Local ZrO<sub>2</sub> Nanoparticle Prepared by Precipitation Method. *Advanced Materials Research* 896, 163–67. doi: 10.4028/www.scientific.net/AMR.896.163.
- Wahyu, E., and Putri, D. 2014. Degradasi Metilen Biru menggunakan Fotokatalis Zn-Zeolit. *Chem Progress* 7(1), 29–33.
- Widiyandari, H., and Burhanudin, S. 2012. Degradasi Pewarna Methylene Blue (MB) menggunakan Fotokatalis  $WO_3/Fe_2O_3$  dengan Perbantuan Cahaya Matahari. *Jurnal Sains dan Matematika* 20(2), 26–29.