

PENGARUH JENIS GAS PEMBAWA TERHADAP KARAKTERISTIK PRODUK PERAK PADA SINTESIS PERAK NANOPARTIKEL DARI LIMBAH FOTOGRAFI DENGAN METODE *FLAME SPRAY PYROLYSIS*

Arif Jumari*, S. Distantina, dan A. Purwanto
Jurusan Teknik Kimia FT Universitas Sebelas Maret
*Email: arifjumari@yahoo.com

Abstract : *Photography liquid waste contains silver (Ag) heavy metal which very dangerous for human health. Silver recovery from photography liquid waste conducted by conventional methods need expensive cost and give lower yield and lower price product . Photography liquid waste is very potential to be used as precursor on synthesis of silver nanoparticle. Nanoparticle technology is being developed and applied in industries. This is expected to be a solution on photography liquid waste treatment yielding higher price silver. The aim of the research were to obtain silver nanoparticle from photography liquid waste using flame spray pyrolysis and to research the influence of carrier gas to the characteristic of silver product. Assisted by carrier gas photography liquid waste as precursor solution was nebulized on nebulizer OMRON NEU-17 and flown to the inner tube of the burner. LPG gas dan oxidant air were flown to the inner annulus and outer annulus, respectively. LPG gas was burned at top end of the burner and heat yielded vaporized the solvent of nebulized precursor solution. The solid produced was separated from gas by particle filter. Solid particle obtained was then examined by X Ray Defraction (XRD) and Scanning Electron Microscopy (SEM). The kind of carrier gas influenced both crystallinity and particle size of silver. By XRD analysis showed that oxygen as carrier gas yielded the higher crystallinity of silver than nitrogen as carrier gas. By SEM analysis showed that the carrier gas of oxygen yielded the smaller size of silver particle than nitrogen as carrier gas. It occurred because oxygen was able to complete the combustion of fuel so that the flame temperature became higher.*

Keywords : *Photography liquid waste precursor flame spray pyrolysis silver nanoparticle fuel gas flow rate crystallinity particle size*

PENDAHULUAN

Limbah cair fotografi mengandung logam berat Perak (Ag) yang sangat berbahaya terhadap kesehatan dan lingkungan. Selama ini pengolahan limbah ini diupayakan dengan berbagai macam metode seperti elektrolisa dan metode reduksi untuk diambil logam peraknya. Tetapi metode tersebut membutuhkan biaya besar dan memberikan hasil yang tidak memuaskan baik dari segi pengolahan limbah maupun perak yang bisa dipungut kembali. Limbah fotografi sangat potensial sebagai larutan precursor pada sintesis perak nanopartikel. Dengan teknologi nanopartikel diharapkan pengolahan limbah cair fotografi bisa lebih murah dan logam perak yang dipungut lebih besar dan bernilai jual tinggi, yaitu perak nanopartikel. Sebagai gambaran perak nanopartikel telah dipasarkan oleh NanoHorison dalam bentuk perak nanopartikel yang terdispersi dalam larutan air maupun organik dengan harga antara US \$ 100 – 400 per liter-nya.

Logam perak nanopartikel sangat potensial untuk diaplikasikan sebagai katalis,

peralatan optik, mekanik dan elektronik. Karena kemampuannya sebagai anti bakteri, perak nanopartikel telah diaplikasikan pada peralatan elektronik rumah tangga seperti mesin cuci, AC dan juga kulkas. Perak nanopartikel telah dan sedang diteliti untuk diaplikasikan pada peralatan-peralatan elektronik rumah tangga oleh PT Samsung, aplikasi sebagai katalis pereduksi NO pada industri electroplating dan juga aplikasi dibidang optik dan elektronik. Nanopartikel secara terminology berarti partikel dengan ukuran 100 nm atau lebih kecil.

Salah satu metode sintesis perak nanopartikel adalah metode *flame spray pyrolysis*. Selama ini sintesis nanopartikel perak menggunakan precursor yang dibuat dari bahan dengan kemurnian yang tinggi. Pada penelitian ini larutan precursor merupakan limbah fotografi yang memang mengandung perak. Pada sintesis perak nanopartikel dengan metode *flame spray pyrolysis*, ada beberapa faktor yang berpengaruh terhadap produk perak yang dihasilkan. Faktor-faktor tersebut antara lain

laju alir gas pembawa alir, laju alir gas pembakar, laju alir gas bahan bakar, jenis gas pembawa, konfigurasi aliran gas dalam burner. Pengaruh laju alir gas bahan bakar (LPG) diteliti pada penelitian ini. Jadi tujuan penelitian ini adalah memperoleh produk perak nanopartikel dari limbah fotografi dengan metode *flame spray pyrolysis* dan meneliti pengaruh laju alir LPG terhadap produk perak yang dihasilkan.

TINJAUAN PUSTAKA

Metode pembuatan perak nanopartikel dari larutan induknya meliputi metode *liquid-liquid* (Cai et. al, 2004), *radiation chemical reduction*, *chemical reduction in aqueous and or polymer medium*, *photo reduction*, *Spray pyrolysis* (Kim, 2002) dan juga *flame spray pyrolysis* (Makela et. al, 2004; Backman, 2002). Dari metode-metode tersebut, larutan induk yang digunakan adalah AgNO₃ dengan kemurnian tinggi. Perak nanopartikel yang dihasilkan dalam kisaran 10 – 20 nm untuk metode liquid-liquid (Cai et. al, 2004) dan 10 – 60 nm dengan metode *flame spray pyrolysis* (Makela et. al, 2004).

Penelitian ini menggunakan metode *flame spray pyrolysis*. Hal ini didasarkan pada keunggulannya bila dibandingkan metode lain. *Flame spray pyrolysis* telah terbukti sebagai metode yang mampu menghasilkan *production rate* yang tinggi sehingga sangat mungkin untuk diaplikasikan pada industri. Selain itu, metode ini telah diteliti untuk memproduksi berbagai jenis nanopartikel baik material tunggal maupun komposit. Material tunggal yang telah diproduksi dengan reaktor

ini adalah SiO₂, TiO₂, SnO₂, Al₂O₃ (Kammler et. al., 2001) dan lain-lain. Material oksida yang lain adalah seperti α-Al₂O₃, γ-Fe₂O₃, Tin Dioxide, ZnO, ZrO₂, Bi₂O₃ and α-Willemite (Tani et al., 2002). Sedang material komposit yang telah diteliti diproduksi dengan reaktor *flame* adalah Silica-embedded iron oxide (Janzen et. al., 2003), Fe-catalyzed single walls carbon nanotube (Vander Wal, 2002), Ni-Catalyzed nanofibers (Vander Wal, 2002), katalis Pd/Al₂O₃ (Strobel, 2004), dll. Material non oksida dapat pula di sintesis dengan reaktor *flame* antara lain aluminum nitride (Takao et. al), elemental titanium dan titanium diboride (Dufaux et. al., 1995). Material fosfor juga telah dirintis di produksi dengan menggunakan reaktor ini. Seo et.al, 2003, memproduksi partikel fosfor (Y_(1-x)Gd_x)₂O₃:Eu dan Kang et.al.(2002) memproduksi partikel strontium titanate. Material lain yang telah maupun sedang diteliti dengan menggunakan reaktor *flame* adalah material superkonduktor, material baterai lithium dan lain -lain.

Mekanisme produksi nano partikel dari droplet liquid menjadi partikel solid dapat dijelaskan seperti bagan gambar 1. Droplet akan terevaporasi total atau sebagian dalam *flame*. Reaksi precursor dalam droplet akan menghasilkan residual metal atau metal oksid. Reaksi dan nukleasi lanjutan pada komponen terevaporasi menghasilkan nukleasi dari partikel nanosized. Dari skema ini kemungkinan partikel yang dihasilkan adalah nanopartikel, atau campuran antara nanopartikel dengan partikel berukuran submicron.

Gambar 1. Bagan pembentukan partikel dari droplet liquid pada metode *flame spray pyrolysis*.(J.M. Makela, 2004)

Untuk menjelaskan dinamika pembentukan partikel dalam *flame* reaktor, *rapid droplet evaporation* dalam partikel *monodisperse* telah dilaporkan oleh Mueller et. al (2004) pada sintesis ZrO₂. Model ini dibangun dengan mengasumsikan evaporasi droplet precursor yang sangat cepat diikuti dengan reaksi oksidasi dan menghasilkan partikel yang tumbuh karena tumbukan monomer-monomer atau cluster-cluster dengan mengabaikan distribusi sebaran ukuran dari partikel utama. Model ini sangat menarik karena kesederhanaannya dan tingkat akurasi yang cukup tinggi (10 %) terutama pada temperatur tinggi. Evolusi

jumlah konsentrasi partikel N dan juga evolusi volume partikel v mengikuti persamaan dasar koagulasi:

$$\frac{dv}{dt} = -\frac{1}{N} \frac{dN}{dt} v_0 \quad (1)$$

$$\frac{dN}{dt} = -\frac{1}{2} \beta N^2 \quad (2)$$

Luas permukaan *aggregate* tunggal a meningkat selama koagulasi, mengikuti penurunan jumlah total *aggregate* dan akan menurun selama *sintering* :

$$\frac{da}{dt} = -\frac{1}{N} \frac{dN}{dt} a - \frac{1}{\tau} (a - a_s) \quad (3)$$

Dengan $a_s = \pi(6v/\pi)^{2/3} \quad (4)$

Bagian persamaan yang berkaitan dengan *coalescence* tergantung pada waktu karakteristik sintering dan driving force dari luas permukaan *excess* yaitu perbedaan antara luas permukaan sesungguhnya a dan sferik total a_s .

Persamaan 1 dan 3 diatas dapat ditransformasikan dengan mengikuti

$$\frac{dZ}{dt} = \frac{dZ}{dx} \frac{dx}{dt} = \frac{dZ}{dx} u \quad \text{dimana } Z = N, A \quad (5)$$

Dimana u (m/s) adalah kecepatan aksial gas sebagai fungsi dari ketinggian di atas burner.

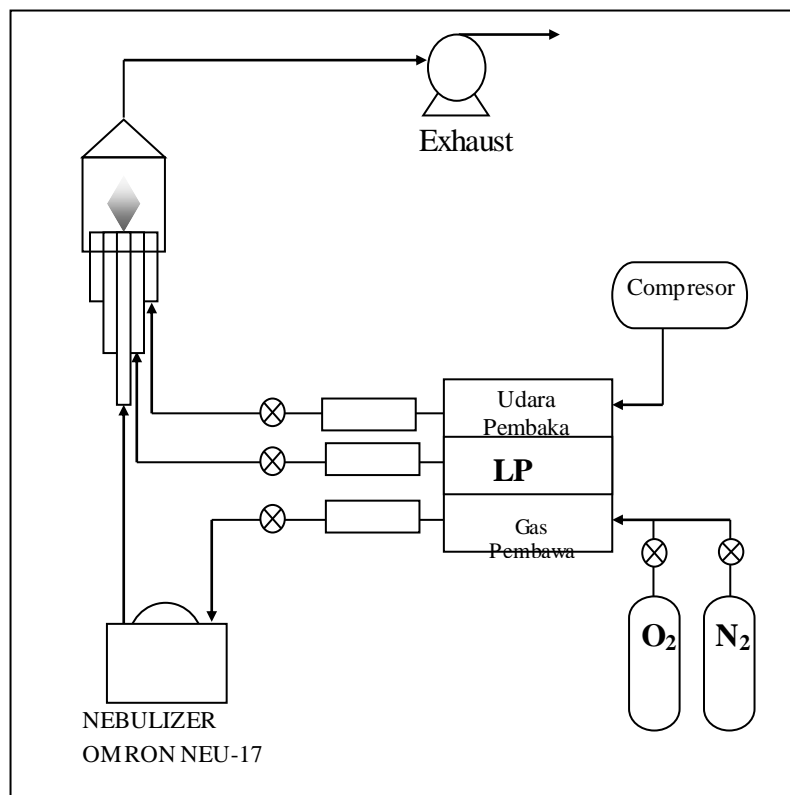
METODE PENELITIAN

Limbah fotografi diperoleh dari rumah sakit Kustati Surakarta dan dianalisis dengan AAS untuk mengetahui kandungan peraknya. Limbah fotografi sebagai *precursor* diisikan

kedalam kontainer *ultrasonic nebulizer* omron neu-17 dan dengan bantuan gas pembawa precursor dinebulasikan (dibuat *droplet*). *Droplet* tersebut diumpangkan dalam nyala melalui tube terdalam dari *burner*. Nyala pada *burner* terjadi karena pembakaran LPG oleh udara yang dialirkan ke *burner* masing-masing

melalui anulus dalam dan anulus luar dari *burner*. Jenis burner yang digunakan adalah *diffusion burner* yang berfungsi sebagai *flame reactor*. Campuran padatan yang terbentuk dan gas hasil pembakaran disedot dengan *exhaust fan* dan dilewatkan pada *particle filter*. Padatan yang tertahan pada *particle filter* diambil dan dipanaskan dalam oven pada 500°C selama 1 jam untuk dipungut sebagai produk perak. Produk dianalisis menggunakan *X-Ray Diffraction* (XRD) untuk mengetahui apakah padatan tersebut perak atau bukan. Sedangkan morfologi atau ukuran partikel perak dianalisis menggunakan *Scanning Electron Microscopy* (SEM).

Skema lengkap peralatan eksperimen disajikan di gambar 2

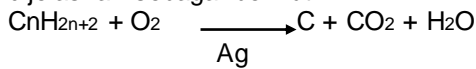


Gambar 2. Skematik peralatan penelitian.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Pada penelitian ini berhasil dirancang dan dibuat peralatan eksperimen sintesis perak nanopartikel. Dari penelitian yang dilakukan dapat diketahui bahwa peralatan *flame spray pyrolysis* dapat bekerja dengan baik untuk menghasilkan perak nanopartikel. Dengan demikian peralatan tersebut dapat digunakan untuk penelitian selanjutnya pada berbagai variabel proses.

Pada penelitian ini diperoleh perak yang berwarna hitam keabu-abuan saat sebelum dipanaskan dan berwarna putih keperakan setelah dipanaskan dalam oven pada 500°C selama 1 jam. Warna hitam ini berasal dari karbon yang terjadi selama proses sintesis. Pembentukan karbon ini dapat dijelaskan sebagai berikut:

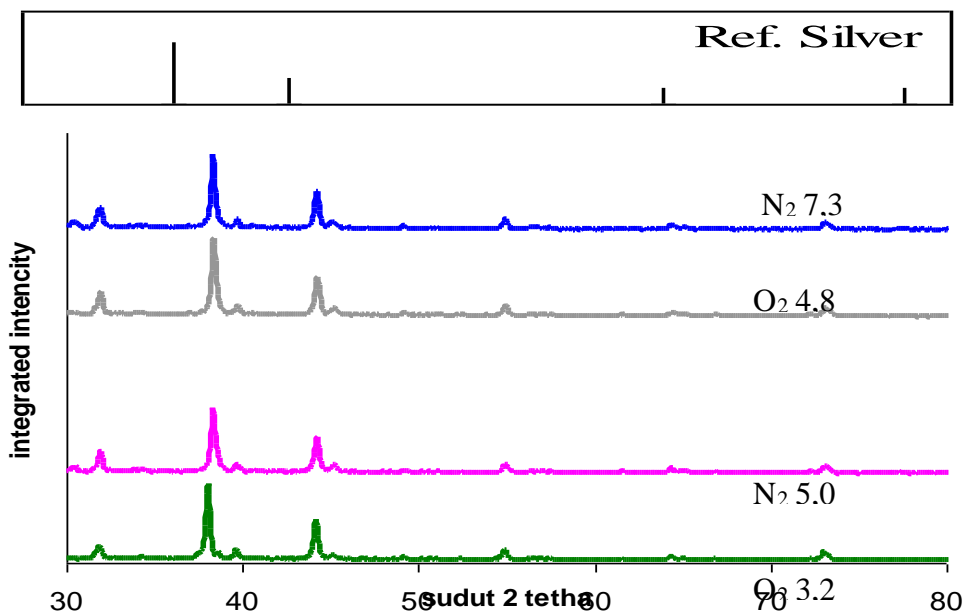


Logam perak yang bersifat katalis berpengaruh pada reaksi pembakaran hidrokarbon gas bahan bakar. Ukuran partikel perak terbentuk yang kecil semakin memperbesar aktivitas katalitik. Karbon yang terbentuk adalah amorphous dan tidak terdeteksi dengan analisa XRD.

Untuk menghilangkan terbentuknya karbon ini dapat dilakukan dengan cara mengganti bahan bakar hidrokarbon dengan

hidrogen. Pemanfaatan hidrogen sebagai bahan bakar mempunyai keunggulan dalam kemurnian produk yang tanpa jelaga. Tetapi kandungan energinya lebih rendah dan harganya lebih mahal serta lebih reaktif yang lebih sulit penanganannya. Strategi penghilangan karbon dilakukan dengan melakukan pemanasan dalam oven dengan temperatur 500°C selama 1 jam. Karbon akan bereaksi dengan oksigen menjadi CO₂ dan perak tetap sebagai logam perak.

Untuk melihat pengaruh jenis gas pembawa terhadap kristalinitas partikel perak yang dihasilkan, maka dicoba gas oksigen dan gas nitrogen sebagai gas pembawa. Pengaruh jenis gas pembawa terhadap kristalinitas partikel perak seperti dilihat pada gambar 6. Dari gambar 6 tersebut dapat dilihat bahwa gas pembawa Oksigen memberikan kristalinitas yang lebih baik dari pada gas nitrogen. Semakin besar laju alir oksigen sebagai gas pembawa semakin baik kristalinitas, sebaliknya semakin besar laju alir gas nitrogen semakin rendah kristalinitas perak. Hal ini karena gas pembawa oksigen akan membantu pembakaran gas LPG sehingga temperatur nyala semakin tinggi sebaliknya gas nitrogen menyerap energi pembakaran sehingga temperature nyala justru turun.

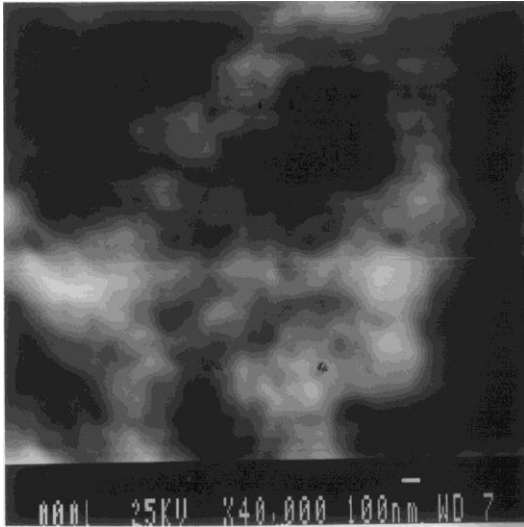


Gambar 6. Pengaruh jenis gas pembawa terhadap kristalinitas partikel perak.

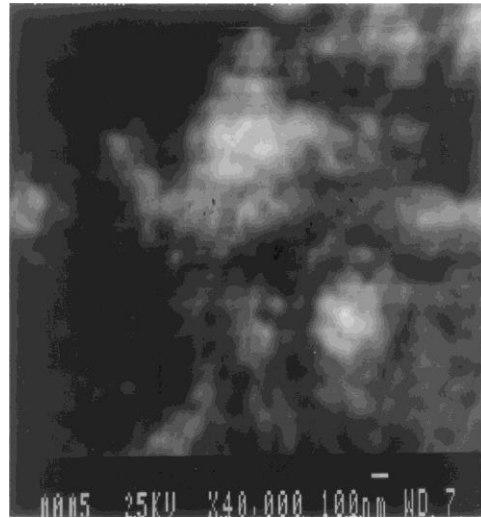
Gambar 7 menunjukkan pengaruh jenis laju alir terhadap morfologi partikel yang terbentuk. Perak nanopartikel lebih mudah terbentuk bila menggunakan oksigen sebagai gas pembawa. Hal ini karena temperatur

nyala semakin tinggi dengan adanya oksigen yang menyempurnakan pembakaran. Hasil ini mendukung hipotesis sebelumnya bahwa pembentukan nanopartikel terjadi dari vaporasi material volatil pada temperatur

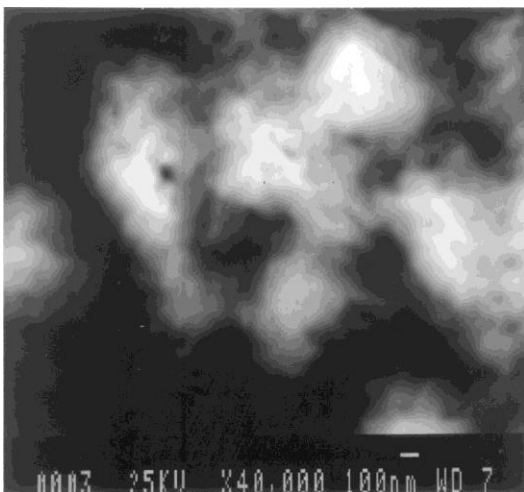
tinggi diikuti dengan kondensasi cepat setelah keluar dari zona nyala



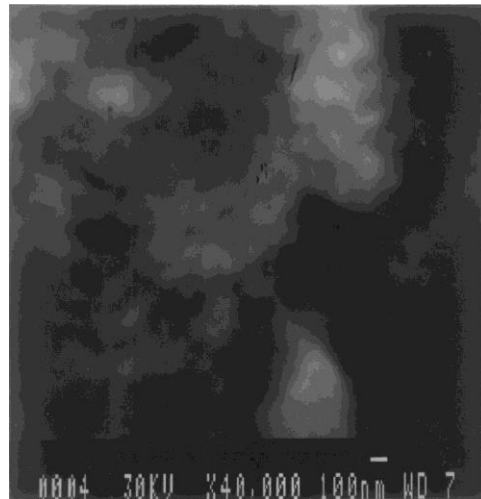
Oksigen : 3,2 L/menit



Nitrogen : 5 L/menit



Oksigen : 4,8 L/menit



Nitrogen : 7,3 L /menit

Gambar 7. Pengaruh jenis gas pembawa terhadap ukuran partikel perak.

KESIMPULAN DAN SARAN

Dari penelitian yang telah dilakukan diperoleh kesimpulan bahwa Sistem peralatan sintesis nanopartikel dapat bekerja dengan baik untuk menghasilkan perak nanopartikel dari limbah fotografi. Produk perak berwarna hitam keabu-abuan karena mengandung karbon yang dapat dihilangkan dengan pemanasan pada suhu 500°C selama 1 jam. Jenis gas pembawa juga berpengaruh terhadap kristalinitas dan ukuran partikel. Gas pembawa oksigen menghasilkan kristalinitas yang lebih tinggi dan ukuran partikel yang lebih kecil dibandingkan gas pembawa nitrogen. Kondisi optimal gas pembawa oksigen adalah 5 L/menit dengan laju nebulasi 5 L/menit.

- He, B., Tan, J.J., Liew, K.Y., and Liu, H., 2004, "Synthesis of size controlled Ag Nanoparticles", *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 221, pp 121-126.
- Janzen, C., Knipping, J., Rellinghaus, B., and Roth, P., 2003, "Formation of Silica-embedded Iron-oxide Nanoparticles in Low-pressure Flames", *Journal of Nanoparticle Research* 5, pp. 589–596.
- Bickmore, C.R., Waldner, K.F., Baranwal, R., Hinklin, T., Treadwell, D.R., and Laine, R. M., 1998, "Ultrafine Titania by Flame Spray Pyrolysis of a Titanate Complex", *Journal of European Ceramic Society* 18, pp 287-297.
- Dufaux, D.P. and Axelbaum, R.L., 1995, "Nanoscale Unagglomerated Nonoxide Particles from a Sodium Coflow Flame", *Combustion and Flame* 100, pp. 350-358.
- Jang, H.D., 2001, "Experimental Study of Synthesis of Silica Nanoparticles by a Bench-scale Diffusion Flame Reactor", *Powder Technology* 119, pp. 102–108.
- Kammler, H.K., Madler, L., and Pratsinis, S.E., 2001, "Flame Synthesis of Nanoparticles", *Chem. Eng. Technology* vol. 24 no 6, pp 583-596.
- Makela, J.M., Keskinen, H., Forsblom, T., and Keskinen, J., 2004, "Generation of Metal and Metal Oxide Nanoparticles by Liquid Flame Spray Pyrolysis", *Journal of Material Science* 29, pp 2783-2788.
- Kim, J.H., Germer, T.A., Mulholland, G.W., and Ehrman, S.H., 2002, "Size-Monodisperse Metal Nanoparticles via Hydrogen Free Spray Pyrolysis", *Advanced materials* 14 no 7, pp 518-521.

Karakterisasi morfologi atau ukuran partikel perak menggunakan *Transmission Electron Microscopy* (TEM) kemungkinan memberikan hasil analisis yang lebih baik. Hal ini tidak bisa dilakukan pada penelitian ini.

UCAPAN TERIMA KASIH

Penelitian ini dibiayai oleh Direktorat Jederal Pendidikan Tinggi Departemen Pendidikan Nasional melalui dana Penelitian Hibah Bersaing, untuk itu pada kesempatan ini penulis ingin mengucapkan banyak terima kasih. Terima kasih juga disampaikan kepada para mahasiswa dan asisten yang membantu pelaksanaan penelitian.

DAFTAR PUSTAKA

- Varatharajan, K., Dash, S., Arunkumar, A., Nithya, R., Tyagi, A.K., Raj, B., 2003, "Synthesis of Nanocrystalline α -Al₂O₃ by Ultrasonic Flame Pyrolysis", *Materials Research Bulletin* 38, pp 577–583.
- Madler, L., Kamler, K.H., Mueller, R., and Pratsinis, S.E., 2002, "Controlled Synthesis of Nanoparticles by Flame Spray Pyrolysis", *Aerosol Science* 33, pp 369-389.
- Cai, M., Chen, J., and Zhou, J., 2004, "Reduction and Morphology of Silver Nanoparticles via Liquid-liquid Method", *Applied surface science* 226, pp 422-426.
- Vander Wal, R.L., 2002, "Fe-Catalyzed Single-Walled Carbon Nanotube Synthesis within a Flame Environment", *Combustion and Flame* 130, pp. 37–47.
- Vander Wal, R.L., 2002, "Flame Synthesis of Ni-catalyzed Nanofibers", *Carbon* 40, pp 2101–2107.
- Strobel, R., Krumeich, F., Stark, W.J., Pratsinis, S.E., and Baiker, A., 2004, "Flame Spray Synthesis of Pd/Al₂O₃ Catalysts and Their Behavior in Enantioselective Hydrogenation", *Journal of Catalysis* 222 (2004) 307–314.
- Grimm, S., Schultz, M., and Barth, S., 1997, "Flame Pyrolysis—a Preparation Route for Ultrafine pure γ -Fe₂O₃ Powders and the Control of Their Particle Size and Properties", *Journal of Material Science* 32, pp 1083-1092.
- Park, S.J., and Kim, B.J., 2005, "A Study on NO Removal of Activated Carbon Fibers with Deposited Silver Nanoparticles",

Journal of Colloid and Interface Science
282, pp 124-127.

- Sahm, T., Madler, L., Gurlo, A., Barsan, N., Pratsinis, S.E., and Weimar, U., 2004, "Flame Spray Synthesis of Tin Dioxide Nanoparticles for Gas Sensing", *Sensor and Actuators B* 98, pp 148-153.
- Tani, T., Madler, L. and Pratsinis, S.E., 2002, "Homogeneous ZnO Nanoparticles by Flame Spray Pyrolysis", *Journal of Nanoparticle Research* 4, pp. 337-343.
- Backman, U., Jokiniemi, J.K., Auvinen, A., and Lehtinen, K.E.J., 2002, "The Effect of Boundary Conditions on Gas-phase Synthesized Silver Nanoparticles", *Journal of Nanoparticles Research* 4, pp 325-335.
- Kang, Y.C., Seo, D.J., Park, S.B., and Park, H.B., 2002, "Direct Synthesis of Strontium Titanate Phosphor Particles with High Luminescence by Flame Spray Pyrolysis", *Material Research Bulletin* 37, pp 263-269.
- Takao, Y., and Sando, M., 2001, "Flame Synthesis of Aluminum Nitride Filler-Powder", *Journal of Chemical Engineering of Japan*, Vol 34, No. 6, pp 828-833.
- Kan, Y.C., Seo, D.J., Park, S.B., and Park, H.D., 2001, "Morphological and Optical Characteristics of Y₂O₃:Eu Phosphor Particles Prepared by Flame Spray Pyrolysis", *Jpn. J. Appl. Phys.* Vol. 40, part 1 No. 6A, pp 4083-4086.