

Sintesis Nanopartikel ZnO/Al₂(SO₄)₃ dengan Metode *Mechanical Alloying* Sebagai Katalis Limbah Metilen Biru

Vika Sri Anti, Heryanto Heryanto, Dahlang Tahir*

Program Studi Fisika, Departemen Fisika, FMIPA, Universitas Hasanuddin

Email korespondensi : dtahir@fmipa.unhas.ac.id

DOI: <https://doi.org/10.20527/flux.v19i1.11825>

Submitted: 18 Oktober 2021; Accepted: 27 Januari 2022

ABSTRAK- Kami telah mensintesis ZnO/Al₂(SO₄)₃ metode *mechanical alloying* pada variasi waktu (1, 10, dan 15 jam) diaplikasikan sebagai fotodegradasi metilen biru (MB). Hasil karakterisasi XRD dan FTIR menunjukkan ukuran kristal rata-rata 50,02 nm serta nilai transmitansi (%) terendah pada *milling* 10 jam, efisiensi degradasi banyak dipengaruhi oleh persentase kristalinitas, gugus fungsi dan waktu *milling*. Pada penelitian ini, degradasi optimal berdasarkan hasil UV-Vis ditunjukkan oleh sampel ZnO/Al₂(SO₄)₃ selama 10 jam *milling* dengan persentase degradasi sebesar 84,87%. Selanjutnya ditemukan komposit ZnO/Al₂(SO₄)₃ dengan waktu degradasi yang sangat singkat yaitu 20 menit. Hal ini menunjukkan potensi ZnO dengan paduan bahan memiliki performa yang menjanjikan sebagai katalis ramah lingkungan.

KATA KUNCI: Fotokatalis; *Mechanical alloying*; Metilen biru; ZnO/Al₂(SO₄)₃.

ABSTRACT- We have synthesized ZnO/Al₂(SO₄)₃ by mechanical alloying method (1, 10, and 15 hours) was applied as methylene blue (MB) photodegradation. The results of XRD and FTIR characterization showed an average crystal size of 50.02 nm and the lowest transmittance value (%) at 10 hours *milling*, the degradation efficiency was much influenced by crystallinity speed, functional groups and *milling* time. In this study, the optimal degradation based on the results of the UV-Vis was shown by the sample ZnO/Al₂(SO₄)₃ for 10 hours *milling* with a degradation percentage of 84.87%. Furthermore, it was found a ZnO/Al₂(SO₄)₃ composite with a very short degradation time of 20 minutes. In order to reduce water pollution in environments, composite based on natural material is a promising solution due to their ability to break up pollutant radical compounds bonding.

KEYWORDS : Photocatalyst; Mechanical alloying; Methylene blue; ZnO/Al₂(SO₄)₃

PENDAHULUAN

Pencemaran lingkungan merupakan salah satu topik yang penting dan menarik untuk selalu dikembangkan di era industri 4.0 mengingat pertumbuhan industri di Indonesia terus meningkat di beberapa tahun terakhir. Sejumlah besar limbah dari industri seperti kosmetik, kertas, makanan, dan industri tekstil berbahaya bagi lingkungan dengan kandungan komponen beracun seperti logam berat dan senyawa organik, yang akan berdampak pada sungai, danau, dan sumber mata air lainnya. Limbah cair yang tidak

diolah kemudian dibuang ke lingkungan menimbulkan pencemaran lingkungan. Sebagian besar industri tekstil menggunakan zat pewarna metilen biru (MB) mengandung fungsi azo yang bersifat sangat beracun dan sulit terurai sehingga menjadi masalah bagi kesehatan lingkungan yang serius (Garvasis *et al.*, 2020) yang dapat merusak ekosistem perairan dan menyebabkan penyakit pada manusia (Ulum *et al.*, 2020). Karena itu diperlukan solusi yang mampu mengilangkan kontaminan pada air untuk mencegah pencemaran lingkungan.

Beberapa penelitian telah dilakukan untuk mencari alternatif untuk mengurangi dampak pembuangan limbah yang merusak lingkungan. Salah satu alternatif yang sedang berkembang adalah katalis limbah cair. Proses fotokatalis memiliki potensi untuk mendegradasi limbah cair, dan menjadi salah satu pilihan karena prosesnya yang sederhana. Pada umumnya sifat-sifat struktur material termasuk fase merupakan hal dasar yang penting untuk dipahami terutama tentang korelasi antara sintesis material dan kinerja material yang diinginkan (Loudjani *et al.*, 2020) melaporkan bahwa kinerja material sangat dipengaruhi oleh komposisi dan proses sintesisnya. Berbagai metode telah dijelaskan oleh para peneliti untuk mensintesis bahan seperti *vapor phase transport*, *sol-gel*, *hydrothermal processing*, *chemical phase transport* (Arik, 2020) dan *mechanical alloying* (Liao *et al.*, 2020). Komposisi dan sintesis material tertentu dapat menghasilkan karakteristik yang berbeda, dimana proses sintesis yang tidak melibatkan temperatur tinggi adalah proses dengan *solid state*, yang menggunakan bubuk padat dengan energi mekanik tinggi yang terdiri dari tumbukan bola dan partikel sampel yang mampu menghasilkan sejumlah besar fase metastabil *mechanical alloying* (MA). *Mechanical alloying* adalah proses sintesis bahan serbuk material (Xu *et al.*, 2019; Zhang *et al.*, 2019; Long *et al.*, 2020). MA memiliki beberapa fungsi, seperti menggabungkan dua atau lebih jenis atom untuk membentuk paduan atau komposit (Mursalat, Schoenitz and Dreizin, 2019; Tabie *et al.*, 2019). Serta mengurangi ukuran partikel (Titorenkova *et al.*, 2019).

Salah satu material fotokatalis yang diminati para peneliti adalah oksida logam karena kemampuannya menyerap cahaya dan transport muatan tinggi (Roy and Chakraborty, 2019). Oksida logam seperti ZnO yang memiliki celah pita pada rentang 3,2 eV – 3,7 eV sehingga dapat diaplikasikan sebagai fotokatalis, selain harganya yang murah, sifat tidak beracun, kemampuan oksidasi yang kuat serta ramah lingkungan (Roy and Chakraborty, 2019). Aktifitas fotokatalis dapat

ditingkatkan dengan menambah ZnO dengan Al₂(SO₄)₃ yang memiliki sifat selektivitas substrat yang rendah, pengendapan dengan cepat, sumber material Al₂(SO₄)₃ melimpah sehingga mudah di dapatkan dengan harga yang murah. Penambahan aluminium sulfat Al₂(SO₄)₃ digunakan sebagai pengikat ion logam atau entitas kimia lain dalam suatu sistem (Ying *et al.*, 2018). Hal ini bertujuan untuk mengurangi rekombinasi *elektron hole* pada sampel (Chang, Chang and Wu, 2020).

Kebaharuan penelitian ini terletak pada penggunaan bahan alam alam untuk membuat komposit ZnO/Al₂(SO₄)₃ menggunakan metode MA dengan waktu *milling* yang variasi (1, 10, dan 15 jam). Dimana, kemampuan degradasi di evaluasi berdasarkan spektrum Uv-Vis, Struktur dan ukuran kristal diketahui menggunakan XRD, dan FTIR digunakan untuk mengetahui gugus fungsi dari komposit ZnO/ Al₂(SO₄)₃.

METODE PENELITIAN

Material

ZnO (Merck, 99%), Alumunium sulfat (Tokopedia), *methylene blue* (MB) dan Aquades sebagai pelarut bahan MB.

Sintesis ZnO/ Al₂(SO₄)₃

Preparasi komposit serbuk ZnO (95%) dengan Al₂(SO₄)₃ (5%) di *milling* menggunakan Mixer RETSCH MM400 dengan variasi waktu (1, 10 dan 15 jam) pada frekuensi 10 Hz.

Uji Fotokatalis

Pada penelitian ini uji fotokatalis menggunakan metilen biru (MB) sebagai zat pewarna. Prosedur fotodegradasi MB dilakukan dengan menambahkan 0,4 g ZnO/ Al₂(SO₄)₃ ke dalam 100 ml larutan MB dengan konsentrasi 0,5%. Larutan disinari dengan lampu Halogen 300 W Osram Tungsten sebagai sumber cahaya dan *distirrer* dengan kecepatan 200 rpm. Saat proses degradasi, beberapa ml larutan diambil setiap 5 menit dan disaring menggunakan kertas Whatman no.42 secara berturut turut sebanyak 4 kali.

Karakterisasi

Karakterisasi yang digunakan pada sampel yaitu *X-ray diffraction* (XRD), *Fourier*

Transform Infrared (FTIR) dan *Uv-Vis*. XRD digunakan untuk mendapatkan fase kristal yang terbentuk, struktur, dan ukuran kristal dari ZnO/Al₂(SO₄)₃ melalui metode MA. Rerata ukuran kristal material dihitung menggunakan rumus Debye Scherrer, dalam Pers. (1) (Albeladi, *et. al*, 2020).

$$D = \frac{K \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos(\theta)} \quad (1)$$

Ukuran kristal (D) merupakan besar ukuran kristal yang diukur pada puncak difraksi, θ adalah sudut Bragg, K adalah konstanta Scherrer ($K=0,94$), λ adalah panjang gelombang sinar X ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$) dan β adalah *Full Width at Half Maximum* (FWHM). FTIR digunakan untuk menganalisis jenis gugus fungsi yang terbentuk dari hasil komposit dan karakterisasi *Uv-Vis spectroscopy* Shimadzu *Uv-Vis Spektrofotometer UV-1800* digunakan untuk mengukur nilai absorbansi dan menganalisis tingkat degradasi MB untuk aplikasi fotokatalis. Persentasi degradasi dari proses fotokatalis dapat dihitung menggunakan Pers. (2) (Ulum *et al.*, 2020).

$$\%D = \left(\frac{C_0 - C_t}{C_0} \right) \times 100\% \quad (2)$$

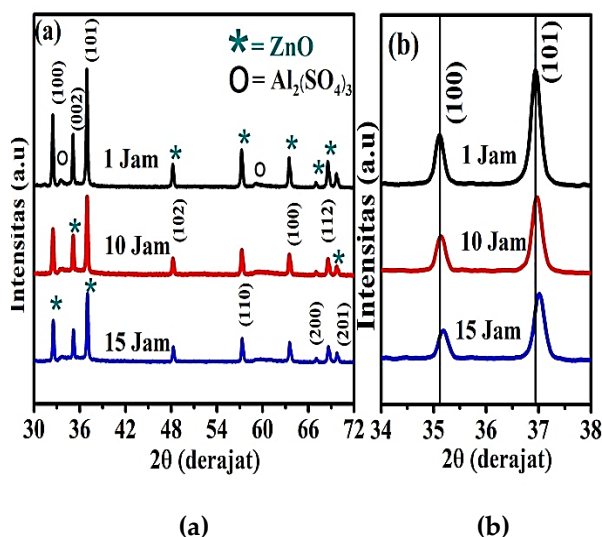
Dimana $\%D$ adalah presentasi degradasi, C_0 adalah absorbansi awal (sebelum disinari), dan C_t adalah absorbansi setelah proses fotokatalis ($t \neq 0$).

HASIL DAN PEMBAHASAN

Analisis XRD

Analisis XRD dilakukan untuk mengetahui struktur kristal, regangan, dan ukuran kristal yang terbentuk, pada komposit ZnO/Al₂(SO₄)₃ yang disintesis dengan waktu *milling* yang bervariasi seperti terlihat pada Gambar 1(a). Kurva difraksi ZnO/Al₂(SO₄)₃ dengan konsentrasi alum 0,5 g dari berat total 1,5 g memperlihatkan sudut difraksi ZnO pada $2\theta = 32,49^\circ; 35,13^\circ; 36,97^\circ; 48,25^\circ; 57,29^\circ; 63,53^\circ; 66,89^\circ; 68,61^\circ; \text{ dan } 69,74^\circ$ dengan orientasi kristal berurutan sebagai berikut (100), (002), (101), (102), (110), (100), (200), (112) dan (201) sesuai standar JCPDS *file* no: 00-036-1451 dan juga ditemukan Al₂(SO₄)₃ pada $2\theta = 33,54^\circ$ dan $57,44^\circ$ dengan orientasi kristal (113) dan (116)

sesuai dengan JCPDS *file* no: 00-042-1428 (Reddy *et al.*, 2019).

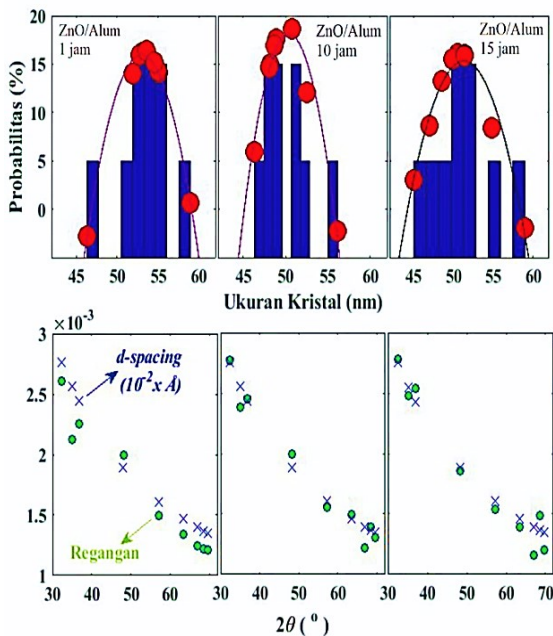


Gambar 1 (a) Kurva *X-Ray Diffraction* (XRD) dari sintesis komposit ZnO/Al₂(SO₄)₃ (0,5 g) dengan waktu *milling* yang bervariasi (1, 10, dan 15 jam) (b) perbesaran (002) dan (101) bidang.

Berdasarkan hasil penelitian terlihat pada Gambar 1(a) waktu *milling* mempengaruhi intensitas difraksi. Ketika waktu *milling* meningkat, intensitas dari komposit ZnO/Al₂(SO₄)₃ semakin menurun, ini disebabkan karena ion alum secara efektif tersubstitusi ke dalam matriks ZnO (Reddy *et al.*, 2019) seperti pada Gambar 1(b), terjadi pergeseran puncak sudut θ dan perluasan lebar puncak difraksi menjadi lebih besar. Hal ini juga mungkin dipengaruhi oleh ukuran atau adanya regangan mikro antar atom yang menghasilkan perubahan pola difraksi (Naik *et al.*, 2021). Pola difraksi yang tajam dan sempit menandakan bahwa sampel tersebut memiliki kristalinitas yang baik (Roy and Chakraborty, 2019).

Ukuran kristal dihitung menggunakan persamaan Debye Scherrer pada Pers. (1) yang hasilnya diperlihatkan pada Gambar 2 dan tabel 1 bahwa ukuran rata-rata kristal yang diperoleh untuk ZnO/Al₂(SO₄)₃ dengan waktu *milling* 1 jam adalah 53,46 nm, menurun dengan waktu *milling* 10 jam adalah 50,02 nm, dan kembali meningkat dengan waktu *milling* 15 jam adalah 63,57 nm. Dari hasil penelitian dapat disimpulkan bahwa waktu *milling* maksimum untuk ZnO/Al₂(SO₄)₃ adalah 10 jam, yang dimana proses *milling* diambil pada

durasi 1, 10 dan 15 jam dikarenakan perubahan struktur pada rentang durasi 1 ke 10 tidak menunjukkan perubahan struktur yang dominan seperti yang dilaporkan oleh (Zhang *et al.*, 2019). Sementara regangan kisi mempresentasikan distribusi konstanta dari cacat kristal. Cacat kristal terbentuk karena adanya keberadaan atom Alum yang masuk ke dalam Senyawa ZnO (Kisan, Kumar and Alagarsamy, 2020). Gambar 2 menunjukkan nilai regangan kisi, semakin besar sudut θ maka nilai regangan kisi dan *d-spacing* nya mengalami penurunan nilai. Hal ini dapat dilihat pada sudut θ 36,97^o hingga 66,89^o dengan waktu *milling* 10 dan 15 jam mengalami penurunan regangan kisi dari 0,0025 hingga 0,0012. Sedangkan dengan waktu *milling* 1 jam regangan kisi menurun dari 0,0023 menjadi 0,0012 pada sudut θ 36,97 hingga 66,89. Penurunan regangan kisi ini menandakan terjadinya penurunan cacat pada kristal.



Gambar 2 Kurva XRD yang memperlihatkan ukuran kristal, regangan kisi dan jarak atomik dari sintesis komposit ZnO/Al₂(SO₄)₃ (0,5 g) dengan waktu *milling* yang bervariasi (1, 10, dan 15 jam).

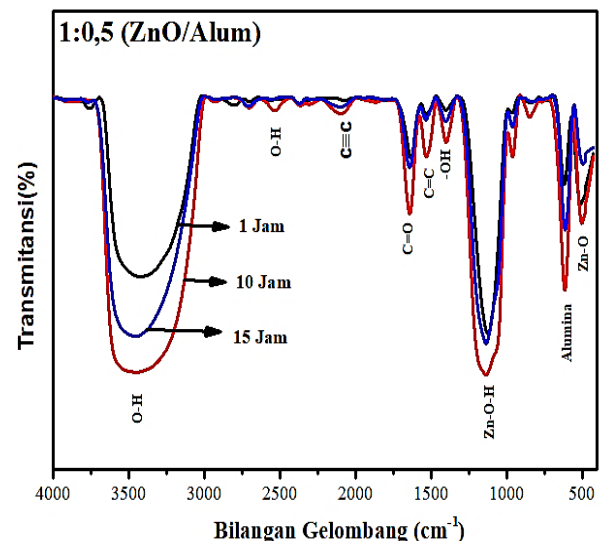
Analisis FTIR

Karakterisasi FTIR digunakan untuk mengidentifikasi gugus fungsi dari komposit ZnO/Al₂(SO₄)₃. Spektrum FTIR digunakan dalam analisis gugus fungsi berada pada rentang bilangan gelombang 4000 cm⁻¹ sampai

4000 cm⁻¹ seperti pada Gambar 3 berdasarkan spektrum FTIR diperoleh ikatan Zn-O pada bilangan gelombang 492 cm⁻¹ (Alias, Ismail and Mohamad, 2010). Pada bilangan gelombang 614 cm⁻¹ terdapat Alumina (El Ouatib *et al.*, 2005). Gugus fungsi dari ikatan Zn-O-H terdapat pada rentang bilangan gelombang 1000-1250 cm⁻¹ (Ulum *et al.*, 2020). Pada bilangan gelombang 1386 - 1421 cm⁻¹ terdapat ikatan -OH yang diakibatkan oleh getaran deformasi simetris dan getaran deformasi asimetris pada masing masing bilangan gelombang (Leo *et al.*, 2012). Sementara gugus fungsi dari ikatan cincin benzena C=C yang teramati pada serapan puncak terdapat pada bilangan gelombang 1525 cm⁻¹ (Leo *et al.*, 2012).

Tabel 1 Nilai rata-rata ukuran kristal dan *band gap* dari sintesis komposit ZnO/Al₂(SO₄)₃

Sampel massa 0.5 gram	Waktu Milling (Jam)	Rata-rata Ukuran kristal (nm)	Band gap (eV)
ZnO/Al ₂ (SO ₄) ₃	1	53,46	4,186
	10	50,02	4,181
	15	63,57	4,197



Gambar 3 Spektrum FTIR dari komposit ZnO/Al₂(SO₄)₃ (0,5 g) dengan waktu *milling* yang bervariasi (1, 10, dan 15 jam).

Ikatan C=O terdapat pada bilangan gelombang 1.641 cm⁻¹ (Saritha, Karnena and Dwarapureddi, 2019). Gugus fungsi dari ikatan C≡C terdapat pada bilangan

gelombang 2.096 cm^{-1} (Ulum *et al.*, 2020). Sementara ikatan O-H muncul pada bilangan gelombang 2532 dan 3450 cm^{-1} yang menyebabkan terjadi getaran antara ikatan molekul hidroksil dalam melokul air yang terserap (Tabrizi Hafez Moghaddas, Elahi and Javanbakht, 2020).

Tabel 2 FTIR komposit ZnO/Al₂(SO₄)₃ (0,5 g)

Gugus Fungsi	Bilangan Gelombang (cm-1)	
	Pembanding	Penelitian
Zn-O	453-515	492
Alumina	600	614
Zn-O-H	1000 dan 1250	1000 dan 1250
-OH	1365 and 1488	1386 - 1421
C=C	1585	1525
C=O	-	1641
C≡C	2250 -2350	2096
O-H	2532 dan 3450	2532 dan 3450

Penelitian ini memperlihatkan persentasi transmitansi yang paling rendah yaitu dengan waktu *milling* 10 jam, hal ini berkaitan dengan ukuran kristal, dimana ukuran kristal yang kecil mempunyai struktur atom yang lebih rapat sehingga sinar infrared sulit akan menembus sampel dan akan lebih banyak terserap atau terpantulkan. Ukuran kristal yang tidak merata mempengaruhi besar transmitansi yang dihasilkan oleh masing masing gugus fungsi, nilai transmitansi rendah terjadi ketika penyerapan frekuensi infrared tinggi, sedangkan absorbansi tinggi yang menandakan transmitansi rendah (Maimuna, Monado and Royani, 2020).

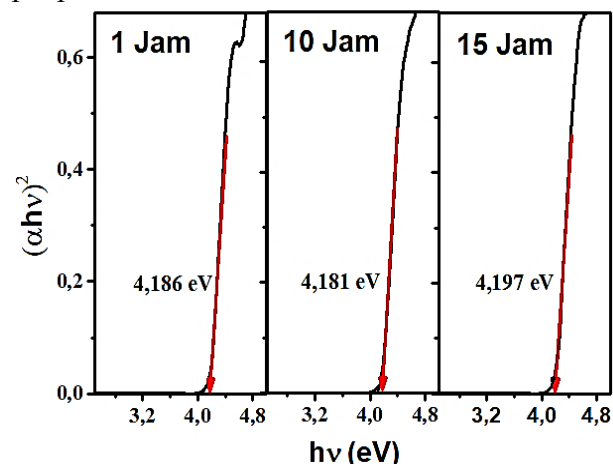
Band Gap

Band gap adalah jarak antara tingkat energi valensi dengan tingkat energi konduksi. Nilai *band gap* dari komposit ZnO/Al₂(SO₄)₃ dapat di peroleh dari spektroskopi Uv-Vis dengan melihat spektrum absorbansi menggunakan metode *Touch Plot* dengan rumus Kubelka-Munk dalam Persamaan 3 (Zhang *et al.*, 2018).

$$ahv = A(hv - E_g)^{1/2} \quad (3)$$

Dimana a adalah koefisien absorpsi, h merupakan konstanta plank ($6,626 \times 10^{-34}\text{ J.s}$), v adalah frekuensi cahaya, E_g adalah energi *gap*

sedangkan nilai A adalah konstanta proporsionalitas.



Gambar 4 *Band gap* komposit ZnO/Al₂(SO₄)₃ (0,5 g) dengan waktu *milling* yang bervariasi

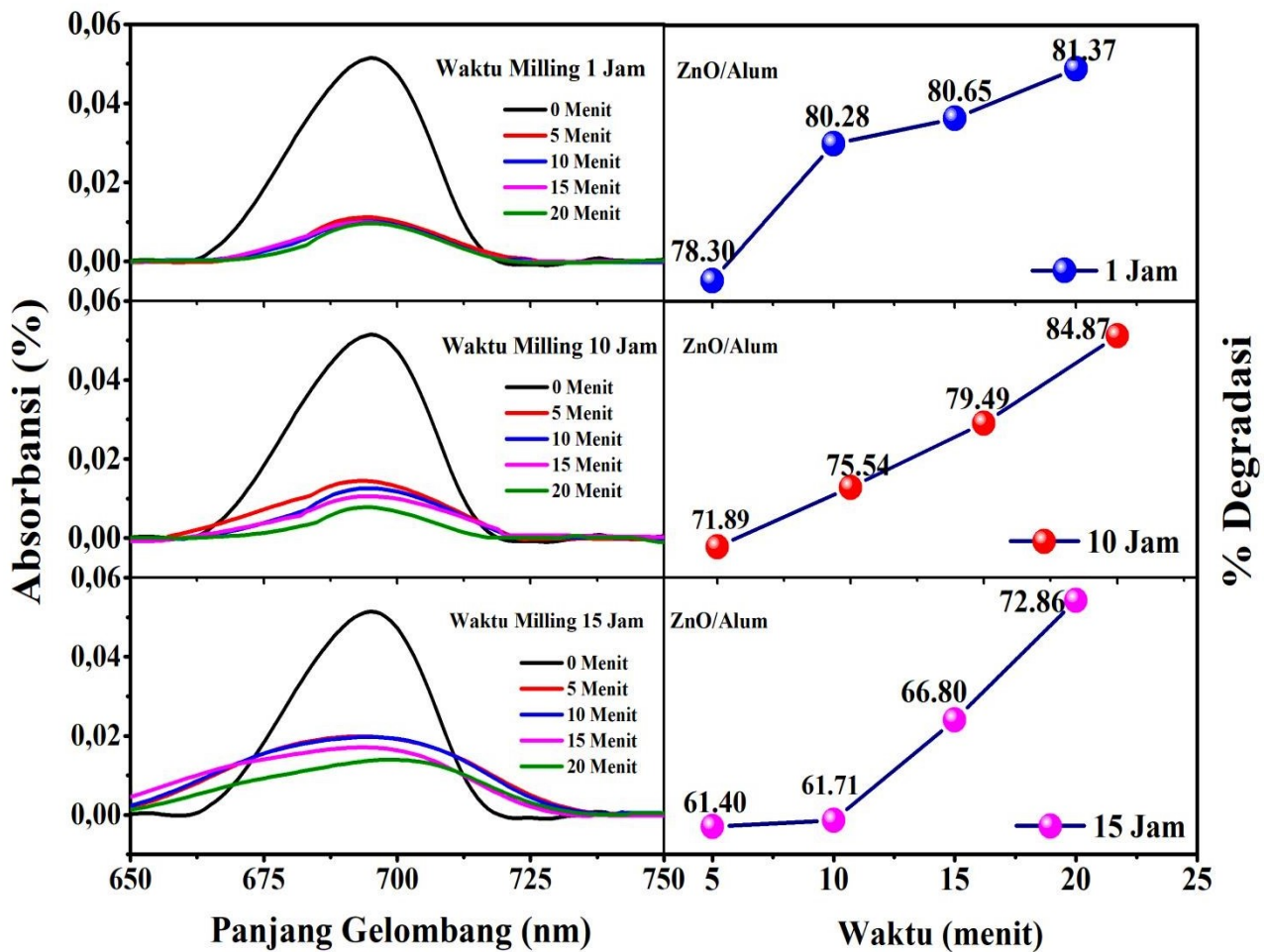
Band gap merupakan hal penting dalam aplikasi fotokatalitik karena berhubungan dengan panjang gelombang untuk mengurangi rekombinasi *elektron-hole* dan menghasilkan pasangan elektron *elektron-hole*. Selanjutnya akan digunakan untuk menghasilkan molekul radikal, akibatnya radikal ini mampu memutus ikatan pulutan agar tidak berbahaya (Ulum *et al.*, 2020). Gambar 4 dan tabel 1 memperlihatkan nilai *band gap* dari setiap sampel hampir sama, komposit ZnO/Al₂(SO₄)₃ dengan *milling* 10 jam mempunyai nilai *band gap* yang lebih rendah, hal ini dipengaruhi oleh perubahan ukuran kristal yang terbentuk dengan waktu *milling* dan didukung dengan persentasi transmitansi spektrum FTIR (Munguti and Dejene, 2020).

Analisis Fotokatalis Komposit ZnO/Al₂(SO₂)₃ Aktifitas Fotokatalis

Aktivitas fotokatalitik komposit ZnO/Alum ditunjukkan pada Gambar 5, absorbansi spektra Uv-Vis ditunjukkan puncak penyerapan di panjang gelombang 660-720 nm. Proses degradasi diamati dengan pengadukan secara terus menerus dan diradiasi di bawah cahaya tampak selama 20 menit. Absorbansi mengalami penurunan seiring dengan penambahan waktu penyinaran dengan perbedaan interval waktu setiap 5 menit. Puncak penyerapan maksimum berdasarkan hasil penelitian yang diamati untuk MB pada panjang gelombang 694 nm. Sementara hasil degradasi dari komposit ZnO/

Al₂(SO₄)₃ menunjukkan persentase degradasi dengan waktu milling 1 jam mengalami peningkatan dari 78,89 % hingga 81,37 %, hal yang sama terjadi pada waktu *milling* 10 dan 15 jam mengalami peningkatan dari 71,89 % hingga 84.87 % dan 61.40% hingga 72.86%. Komposit ZnO/ Al₂(SO₄) dengan waktu milling 10 jam memiliki presentasi degradasi lebih tinggi. Hal tersebut juga berkaitan dengan ukuran rata rata kristal dimana waktu *milling* 10 jam memiliki ukuran kristal yang lebih kecil dibandingkan dengan komposit dengan *milling* 1 dan 15 jam. Ukuran kristal lebih kecil

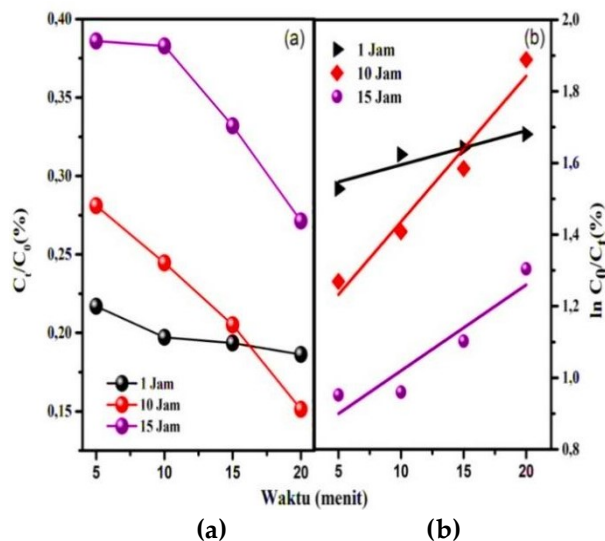
mempermudah pembawa muatan sampai ke permukaan material untuk dapat mengambil peran dalam proses fotokatalis, begitupun sebaliknya apabila ukuran kristal besar maka degradasi fotokatalis lebih rendah yang diakibatkan dari peningkatan rekombinasi *electron* dan *hole* terhambat samapai ke permukaan material (Balcha, Yadav and Dey, 2016). Berdasarkan hasil penelitian efisiensi fotokatalitik terbaik pada sampel ZnO/ Al₂(SO₄)₃ dengan *milling* 10 Jam dalam mendegradasi MB adalah 84.87%.



Gambar 5 Spektra UV-VIS dan Persentase degradasi dari komposit ZnO/Al₂(SO₄)₃ (0,5 g) dengan waktu *milling* yang bervariasi (1, 10, dan 15 jam.)

Tabel 3 Laju Kinetik (K_r) dan Koefisien Korelasi (R²)

Bahan	Waktu Milling	K _r (menit ⁻¹)	R ²
ZnO/Al ₂ (SO ₄) ₃ (0,5 g)	1 jam	1,127583	0,85
	10 jam	1,402746	0,99
	15 jam	1,398018	0,83



Gambar 6 (a) Kinerja Fotokatalis dan (b) Kurva Laju Kinetik dari komposit ZnO/Al₂(SO₄)₃ (0,5g) dengan waktu *milling* yang bervariasi (1, 10, dan 15 jam).

Gambar 6 (a) memperlihatkan kinerja fotokatalis dari komposit ZnO/Al₂(SO₄)₃ (0,5 g) dengan waktu *milling* yang bervariasi 1, 10, dan 15 jam. Performa fotokatalitik dengan kemampuan degradasi terbaik dalam uji degradasi MB diperlihatkan dengan waktu *milling* 10 jam. Proses iradiasi dalam fotodegradasi MB menyebabkan konsentrasi kontaminan pada polutan semakin menurun seiring dengan penambahan waktu radiasi. Sampel ZnO/Al₂(SO₄)₃ 0,5 g dengan waktu *milling* 10 jam membutuhkan waktu 20 menit untuk memperoleh laju kinetik tertinggi. Terlihat pada Gambar 6 (b) dan Tabel 3 laju kinetik dari fotodegradasi MB dihitung dengan menggunakan model pseudo-first order kinetic yang didefinisikan sebagai Pers. (4) (Balcha, Yadav and Dey, 2016).

$$\ln \frac{C_0}{C} = kt \quad (4)$$

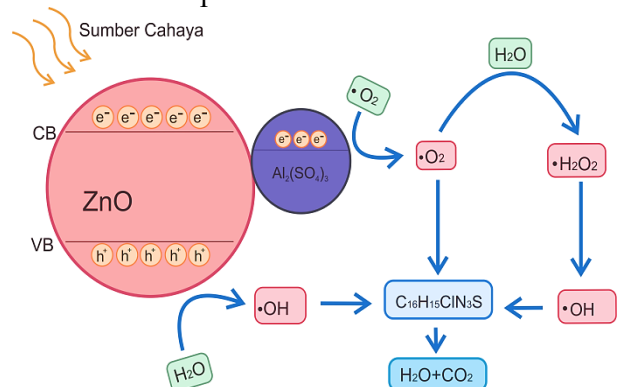
Dimana C_0 dan C merupakan konsentrasi awal dari MB dan konsentrasi MB pada waktu, (k) merupakan konstanta laju degradasi dan (t) adalah waktu proses degradasi. Hasil dari perhitungan $\ln(C_0/C)$ adalah nilai (k) berdasarkan waktu.

Berdasarkan hasil yang diperoleh terlihat bahwa nilai k berbanding lurus dengan nilai koefisien korelasi dari komposit ZnO/Al₂(SO₄)₃ 0,5 g, dapat dilihat pada Tabel 3 dengan waktu *milling* 10 jam merupakan kinerja fotokatalis

terbaik dalam uji degradasi MB dengan waktu 20 menit. Mempunyai nilai transmitansi dan ukuran kristal (50.02 nm) terendah. Hal ini dikonfirmasi bahwa perbedaan dalam efisiensi degradasi mungkin berasal dari berbagai fitur permukaan, sifat optik, kristalinitas untuk struktur komposit ZnO/Al₂(SO₄)₃ (Demirci *et al.*, 2020).

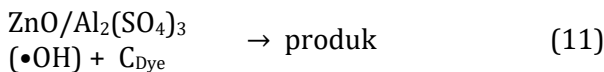
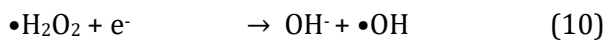
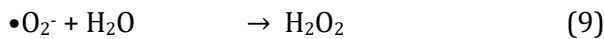
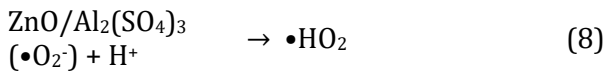
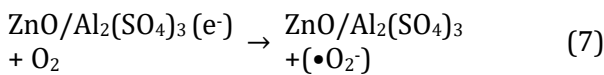
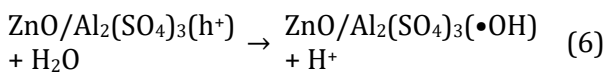
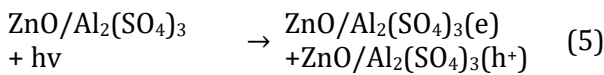
Mekanisme Fotokatalis

Mekanisme degradasi pewarna MB dengan menggunakan komposit ZnO/Al₂(SO₄)₃ diradiasi oleh energi foton yang lebih besar dengan energi *band gap* dari material fotokatalis, selama proses fotokatalis berlangsung, material tersebut akan menyerap energi foton (Elsayed *et al.*, 2020). Elektron dari pita valensi tereksitasi ke pita konduksi dan terbentuknya *electron-hole* akan menghasilkan pasangan *electron-hole*. Namun jika elektron tidak tereksitasi dan terjadi efek rekombinasi elektron, maka tidak akan terjadi fotokatalis (Suharyadi *et al.* 2020). Selanjutnya *electron-hole* akan bermigrasi dipermukaan ZnO/Al₂(SO₄)₃, elektron yang ada di pita konduksi akan bereaksi dengan oksigen O₂ membentuk radikal anion superoksida ($\bullet O_2^-$) yang berperan sebagai reduktor, sedangkan *hole* yang berada pada pita valensi bereaksi dengan molekul air H₂O membentuk senyawa radikal hidroksil ($\bullet OH$), radikal hidroksil bebas menjadi agen oksidator kuat (Ying *et al.*, 2018; Naik *et al.*, 2021). Reduktor dan oksidator yang dihasilkan berfungsi dalam mineralisasi kontaminan organik dan anorganik pada sebagian besar pewarna MB (Suganthi, Thangavel and Kannan, 2020). Gambar 7 memperlihatkan contoh skema proses fotokatalis.



Gambar 7 Skema proses degradasi metilen biru menggunakan material ZnO/Al₂(SO₄)₃

Reaksi kimia dari proses mendegradasi metilen biru menggunakan material ZnO/Al₂(SO₄)₃ ditulis pada Pers. (5), (6), (7), (8), (9), (10) dan (11).



KESIMPULAN

Komposit ZnO/Al₂(SO₄)₃ di sintesis menggunakan metode *Mechanical alloying*. Hasil sintesis ZnO/Al₂(SO₄)₃ digunakan sebagai material fotokatalis. Hal ini di buktikan dengan hasil fotodegradasi zat pewarna MB dengan presentasi degradasi lebih dari 84%, Struktur Kristal dan sifat optik Komposit ZnO/Al₂(SO₄)₃ Signifikan dipengaruhi oleh waktu *milling*. Ukuran Kristal terendah 50.02 nm diperoleh dengan *milling* 10 jam, berdasarkan uji fotokatalis menunjukkan komposit dengan waktu *milling* 10 jam memiliki persentase degradasi yang paling tinggi dibandingkan sampel lain, yakni dengan persentase degradasi 84,87 % dengan waktu penyinaran 20 menit.

UCAPAN TERIMA KASIH

Penelitian ini terlaksana melalui dukungan dana dari "Penelitian Dosen Pembimbing Akademik tahun 2021 dengan No : 915/UN4.22/PT.01.03/2021". Untuk itu, para penulis mengucapkan terima kasih setulusnya kepada Dekan, Ketua Jurusan Fisika, dan Ketua Laboratorium Material dan Energi Fisika FMIPA Universitas Hasanuddin yang telah memfasilitasi pelaksanaan penelitian ini.

DAFTAR PUSTAKA

- Albeladi, S. S. R., Malik, M. A. and Al-Thabaiti, S. A. (2020) 'Facile biofabrication of silver nanoparticles using *Salvia officinalis* leaf extract and its catalytic activity towards Congo red dye degradation', *Journal of Materials Research and Technology*, 9(5), pp. 10031–10044. doi: 10.1016/j.jmrt.2020.06.074.
- Alias, S. S., Ismail, A. B. and Mohamad, A. A. (2010) 'Effect of pH on ZnO nanoparticle properties synthesized by sol-gel centrifugation', *Journal of Alloys and Compounds*, 499(2), pp. 231–237. doi: 10.1016/j.jallcom.2010.03.174.
- Arik, B. (2020) 'Characterization and Wrinkle Resistance Enhancement by Sol-Gel Method of Various Pretreated Linen Fabrics', *Fibers and Polymers*, 21(1), pp. 82–89. doi: 10.1007/s12221-020-9329-6.
- Balcha, A., Yadav, O. P. and Dey, T. (2016) 'Photocatalytic degradation of methylene blue dye by zinc oxide nanoparticles obtained from precipitation and sol-gel methods', *Environmental Science and Pollution Research*, 23(24), pp. 25485–25493. doi: 10.1007/s11356-016-7750-6.
- Chang, T. H., Chang, Y. C. and Wu, S. H. (2020) 'Ag nanoparticles decorated ZnO: Al nanoneedles as a high-performance surface-enhanced Raman scattering substrate', *Journal of Alloys and Compounds*, 843, p. 156044. doi: 10.1016/j.jallcom.2020.156044.
- Demirci, S. et al. (2020) 'A study of heating rate effect on the photocatalytic performances of ZnO powders prepared by sol-gel route: Their kinetic and thermodynamic studies', *Applied Surface Science*, 507, p. 145083. doi: 10.1016/j.apsusc.2019.145083.
- Edi, Suharyadi; Muzakki, Afifah; Nofrianti, Astrie; Istiqomah, Nurul Imani; Kato, Takeshi; and Iwata, S. (2020) 'Photocatalytic activity of magnetic core-shell CoFe₂O₄@ZnO nanoparticles for purification of methylene blue Photocatalytic activity of magnetic core-shell CoFe₂O₄@ZnO nanoparticles for purification of methylene blue'.

- Elsayed, M. H. *et al.* (2020) 'Direct sunlight-active Na-doped ZnO photocatalyst for the mineralization of organic pollutants at different pH mediums', *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 115, pp. 187–197. doi: 10.1016/j.jtice.2020.10.018.
- Garvasis, J. *et al.* (2020) 'Efficient removal of Congo red from aqueous solutions using phytogenic aluminum sulfate nano coagulant', *Materials Chemistry and Physics*, 251(April), p. 123040. doi: 10.1016/j.matchemphys.2020.123040.
- Kisan, B., Kumar, J. and Alagarsamy, P. (2020) 'Experimental and first-principles study of defect-induced electronic and magnetic properties of ZnO nanocrystals', *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 146(May), p. 109580. doi: 10.1016/j.jpcs.2020.109580.
- Leo, C. P. *et al.* (2012) 'Polysulfone membranes blended with ZnO nanoparticles for reducing fouling by oleic acid', *Separation and Purification Technology*, 89, pp. 51–56. doi: 10.1016/j.seppur.2012.01.002.
- Liao, N. *et al.* (2020) 'Improved toughness of ZrB₂-SiC composites with nanopowders obtained by mechanical alloying', *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 136(April 2019), p. 109153. doi: 10.1016/j.jpcs.2019.109153.
- Long, B. D. *et al.* (2020) 'Thermoelectric properties of quaternary chalcogenide Cu₂ZnSnS₄ synthesised by mechanical alloying', *Powder Metallurgy*, 63(3), pp. 220–226. doi: 10.1080/00325899.2020.1783103.
- Loudjani, N. *et al.* (2020) 'Phase formation and magnetic properties of nanocrystalline Ni₇₀Co₃₀ alloy prepared by mechanical alloying', *Journal of Alloys and Compounds*, 846, p. 156392. doi: 10.1016/j.jallcom.2020.156392.
- Maimuna, Monado, F. and Royani, I. (2020) 'Jurnal Fisika imprinted polymer (MIP) nano kafein', 10(1), pp. 1–7.
- Munguti, L. and Dejene, F. (2020) 'Influence of annealing temperature on structural, optical and photocatalytic properties of ZnO-TiO₂ composites for application in dye removal in water', *Nano-Structures and Nano-Objects*, 24, p. 100594. doi: 10.1016/j.nanoso.2020.100594.
- Mursalat, M., Schoenitz, M. and Dreizin, E. L. (2019) 'Composite Al-Ti powders prepared by high-energy milling with different process controls agents', *Advanced Powder Technology*, 30(7), pp. 1319–1328. doi: 10.1016/j.apt.2019.04.007.
- Naik, E. I. *et al.* (2021) 'Influence of Cu doping on ZnO nanoparticles for improved structural, optical, electrochemical properties and their applications in efficient detection of latent fingerprints', *Chemical Data Collections*, 33, p. 100671. doi: 10.1016/j.cdc.2021.100671.
- El Ouatib, R. *et al.* (2005) 'Reactivity of aluminum sulfate and silica in molten alkali-metal sulfates in order to prepare mullite', *Journal of the European Ceramic Society*, 25(1), pp. 73–80. doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2003.12.002.
- Reddy, I. N. *et al.* (2019) 'Effect of ball milling on optical properties and visible photocatalytic activity of Fe doped ZnO nanoparticles', *Materials Science and Engineering B: Solid-State Materials for Advanced Technology*, 240(January), pp. 33–40. doi: 10.1016/j.mseb.2019.01.002.
- Roy, N. and Chakraborty, S. (2019) 'ZnO as photocatalyst: An approach to waste water treatment', *Materials Today: Proceedings*, 46(xxxx), pp. 6399–6403. doi: 10.1016/j.matpr.2020.06.264.
- Saritha, V., Karnena, M. K. and Dwarapureddi, B. K. (2019) 'Exploring natural coagulants as impending alternatives towards sustainable water clarification' – A comparative studies of natural coagulants with alum', *Journal of Water Process Engineering*, 32(August), p. 100982. doi: 10.1016/j.jwpe.2019.100982.
- Suganthi, N., Thangavel, S. and Kannan, K. (2020) 'Hibiscus subdariffa leaf extract mediated 2-D fern-like ZnO/TiO₂ hierarchical nanoleaf for photocatalytic degradation', *FlatChem*, 24(September), p. 100197. doi: 10.1016/j.flatc.2020.100197.
- Tabie, V. M. *et al.* (2019) 'Tribological

- Properties of Ti-4Si-xZr-yY₂O₃/5TiO₂ Composites Prepared by High-Energy Milling, Cold Pressing and Sintering', *International Journal of Precision Engineering and Manufacturing*, 20(11), pp. 1929–1937. doi: 10.1007/s12541-019-00193-y.
- Tabrizi Hafez Moghaddas, S. M., Elahi, B. and Javanbakht, V. (2020) 'Biosynthesis of pure zinc oxide nanoparticles using Quince seed mucilage for photocatalytic dye degradation', *Journal of Alloys and Compounds*, 821, p. 153519. doi: 10.1016/j.jallcom.2019.153519.
- Titorenkova, R. et al. (2019) 'Carbonation and dehydroxylation of apatite during high energy milling of biphasic Ca-phosphate ceramics', *Ceramics International*, 45(6), pp. 7025–7033. doi: 10.1016/j.ceramint.2018.12.204.
- Ulum, B. et al. (2020) 'Composite Carbon-lignin/ Zinc Oxide Nanocrystalline Ball-like Hexagonal Mediated from Jatropha curcas L Leaf as Photocatalyst for Industrial Dye Degradation', *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, 30(12), pp. 4905–4916. doi: 10.1007/s10904-020-01631-5.
- Xu, Y. et al. (2019) 'Microstructure and magnetic properties of amorphous/nanocrystalline Ti₅₀Fe₅₀ alloys prepared by mechanical alloying', *Journal of Materials Research and Technology*, 8(3), pp. 2486–2493. doi: 10.1016/j.jmrt.2019.02.007.
- Ying, Y. L. et al. (2018) 'Photocatalytic activity of ZnO nanodisks in degradation of Rhodamine B and Bromocresol Green under UV light exposure', *Journal of Physics: Conference Series*, 1082(1). doi: 10.1088/1742-6596/1082/1/012085.
- Zhang, R. et al. (2018) 'Dielectric and magnetic properties of CoFe₂O₄ prepared by sol-gel auto-combustion method', *Materials Research Bulletin*, 98, pp. 133–138. doi: 10.1016/j.materresbull.2017.08.006.
- Zhang, W. et al. (2019) 'Equiaxial nano-crystals Nb₃Al superconductor prepared by optimized mechanically alloying', *Journal of Materials Science*, 54(6), pp. 5022–5031. doi: 10.1007/s10853-018-2918-8.