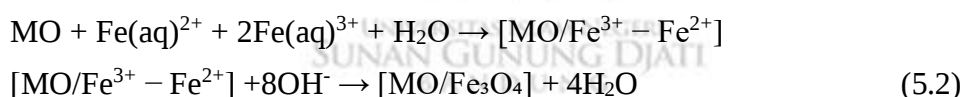
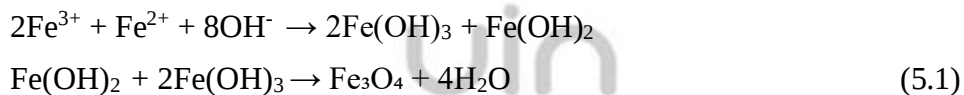


BAB IV

HASIL DAN PEMBAHASAN

4.1 Proses Pembentukan Nanopartikel Fe₃O₄ dengan Metode *Green-Synthesis*

Pada pembuatan Fe₃O₄, ion Fe³⁺ dan Fe²⁺ didapatkan dari prekursor FeCl₃·6H₂O dan FeSO₄·7H₂O. Pada proses ini dibutuhkan ion OH⁻ sehingga digunakan NH₄OH sebagai penyuplai ion OH⁻ sekaligus sebagai agen pengendapan. Ion OH⁻ ini dapat mereduksi ion Fe³⁺ dan Fe²⁺ menjadi Fe(OH)₃ dan Fe(OH)₂. Kemudian kedua senyawa tersebut akan berinteraksi dan mengalami dehidrasi sehingga menghasilkan Fe₃O₄. Pada metode *green synthesis*, MO digunakan sebagai pereduksi karena mengandung flavonoid yang di dalamnya terdapat banyak ion OH⁻. Dengan fungsi yang sama, maka penggunaan MO dapat mengurangi NH₄OH sehingga produk yang dihasilkan lebih ramah lingkungan dan tidak berbahaya. Berikut persamaan reaksi kimia pada proses pembentukan Fe₃O₄ :



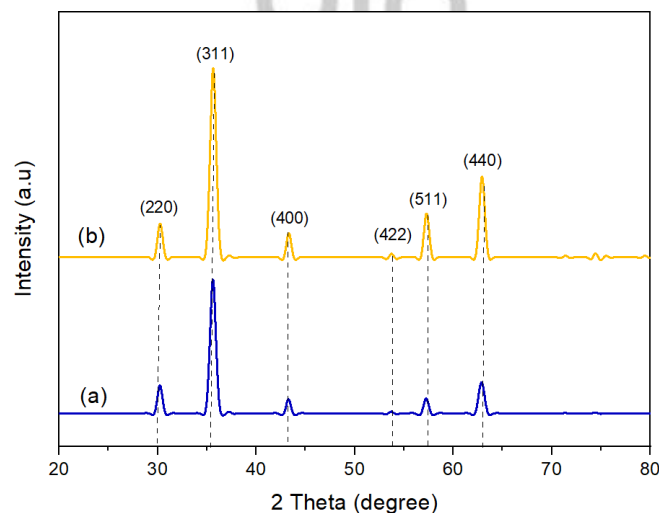
Pembentukan Fe₃O₄ (magnetit) menggunakan metode *green synthesis* melibatkan tiga tahapan utama yaitu fase aktivasi, fase pertumbuhan, dan fase terminasi. Pada fase aktivasi, ion besi (Fe³⁺ dan Fe²⁺) dari prekursor akan bereaksi dengan flavonoid yang terkandung pada MO. Kemudian atom besi yang tereduksi akan mengalami proses nukleasi atau pembentukan inti dari partikel Fe₃O₄ yang menciptakan pusat kristal. Setelah nukleasi, proses dilanjutkan dengan fase pertumbuhan di mana inti-inti tersebut akan bergabung dan menjadi nanopartikel. Reaksi ini berlangsung dalam larutan, di mana ion-ion besi yang tersisa terus bergabung dengan

inti yang terbentuk dan memperbesar ukuran partikel. MO juga berperan sebagai penstabil atau agen capping, yang mencegah aglomerasi partikel. Hal ini menyebabkan nanopartikel yang terbentuk memiliki ukuran yang seragam dan dispersi yang baik. Terakhir, fase terminasi, pertumbuhan partikel Fe_3O_4 berhenti setelah ion besi yang tersedia di larutan habis dan kemudian reaksi antara ion besi dan senyawa pereduksi dalam ekstrak tumbuhan mencapai kesetimbangan. Nanopartikel Fe_3O_4 kemudian dipisahkan dari larutan dengan hasil akhir berupa serbuk kering.

4.2 Karakterisasi Nanopartikel Fe_3O_4 dan Fe_3O_4 /Asam Oleat

4.2.1 Analisa Struktur Kristal

Karakterisasi XRD digunakan untuk memastikan struktur kristal dan ukuran rata-rata kristalit. Puncak difraksi yang jelas dan akurat dapat didapatkan dengan metode *Rietveld Refinement* (Ali dkk., 2022). Dengan metode ini, puncak difraksi ditampilkan dalam hubungan intensitas dan sudut difraksi seperti pada **Gambar 4.1** di bawah ini. Pada **Gambar 4.1**, nanopartikel Fe_3O_4 terbentuk dalam satu fase dan memiliki struktur *invers spinel cubic*.



Gambar 4. 1 Pola XRD (a) Fe_3O_4 dan Fe_3O_4 /Asam Oleat

Gambar 4.1 di atas menunjukkan puncak-puncak difraksi yang didapatkan dari Fe_3O_4 pada sudut 2θ adalah $2\theta = 30,22^\circ, 35,59^\circ, 43,33^\circ, 53,83^\circ, 57,29^\circ, 62,78^\circ$. Hal ini sesuai dengan data standar Fe_3O_4 pada JCPSD no. 19-0629 yaitu $30,13^\circ, 35,53^\circ, 43,17^\circ, 53,66^\circ, 57,16^\circ$, dan $62,77^\circ$ dengan indeks bidang (220), (311), (400), (422), (511), dan (440) (Helendra dkk., 2024). Sedangkan puncak difraksi pada $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Asam Oleat}$ adalah $30,24^\circ, 35,70^\circ, 43,37^\circ, 53,96^\circ, 57,41^\circ$, dan $63,01^\circ$.

Tabel 4. 1 Analisa struktur kristal Fe_3O_4 dan $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Asam Oleat}$

No	Nano-partikel	FWHM ($^\circ$)	Ukuran kristalit (nm)	Jarak antar bidang (nm)	Parameter kisi ($\text{\AA}$)
1	Fe_3O_4	0,49121	17,78	0,2058	8,353
2	$\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Asam Oleat}$	0,55380	15,77	0,2004	8,172

Puncak-puncak tersebut digunakan dalam perhitungan parameter kisi dan ukuran kristalit. Ukuran kristalit tersebut dapat dihitung dengan persamaan (2.2). Dari hasil perhitungan menggunakan persamaan tersebut didapat rata-rata ukuran kristalit Fe_3O_4 adalah 17,78 nm dan untuk $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Asam Oleat}$ didapat ukuran rata-rata kristalit sebesar 15,77 nm seperti yang terlihat pada **Tabel 4.1** di atas. Hal ini menunjukkan bahwa pelapisan Asam Oleat dapat mengurangi ukuran kristal Fe_3O_4 . Ini terjadi karena Asam Oleat dapat mengontrol laju pertumbuhan kristalografi pada bidang tertentu dan berfungsi untuk mencegah terjadinya aglomerasi nanopartikel. Asam Oleat juga membantu mengurangi interaksi antar partikel, yang dapat memperlambat pertumbuhan partikel dan menghasilkan nanopartikel berukuran lebih kecil (Helendra dkk., 2024). Namun, rata-rata ukuran kristalit yang diperoleh sedikit berbeda dengan hasil penelitian yang dilakukan Helendra dkk. Dalam penelitiannya, didapatkan bahwa ukuran kristalit Fe_3O_4 adalah 18,5526 nm dan $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Asam}$ adalah 16,3019 nm

(Helendra dkk., 2024). Hasil penelitian Helendra dkk dan penelitian ini menunjukkan perbedaan rata-rata ukuran kristalit Fe_3O_4 dan $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Asam Oleat}$ masing-masing sebesar 0,77 nm dan 0,53 nm. Selisih ini tidak terlalu signifikan, namun tetap menjadi perhatian karena menunjukkan bahwa perbedaan metode sintesis yang digunakan dapat mempengaruhi struktur kristal yang terbentuk. Ukuran kristalit yang kecil akan memperbesar luas permukaan dari nanopartikel sehingga banyak situs aktif yang dapat berguna dalam fotokatalitik.

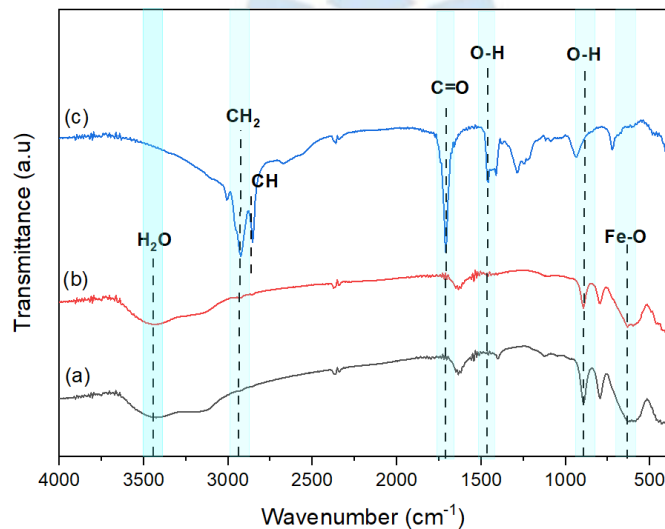
Parameter kisi dan jarak antar bidang pada nanopartikel dapat mengalami perubahan adanya pergeseran lapisan atom dalam struktur kristal yang disebabkan oleh penambahan lapisan Asam Oleat seperti pada **Tabel 4.1**. Selain itu, gugus fungsional pada Asam Oleat dapat berinteraksi dengan atom atau ion di permukaan nanopartikel sehingga mempengaruhi proses pertukaran ion dan berdampak pada parameter kisi serta karakteristik kristal (Helendra dkk., 2024). Namun, secara umum parameter kisi lebih banyak dipengaruhi faktor lain yaitu komposisi kimia, suhu, serta kondisi reaksi selama proses sintesis nanopartikel (Helendra dkk., 2024).

4.2.2 Analisa Gugus Fungsi

Gugus fungsi Fe_3O_4 dan $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Asam Oleat}$ dapat diketahui dengan karakterisasi FTIR pada rentang gelombang 400 – 4000 cm^{-1} seperti yang terlihat pada Gambar 4.2. Perubahan ikatan kimia Fe_3O_4 akibat pelapisan oleh Asam Oleat juga terlihat dari beberapa puncak FTIR. Pada bilangan gelombang sekitar 591 cm^{-1} terdapat ikatan Fe-O dengan mode vibrasi stretching yang mengindikasikan bahwa Fe_3O_4 berhasil terbentuk (Sari dkk., 2023). Kemudian terjadi pergeseran puncak Fe-O pada bilangan gelombang 593 cm^{-1} setelah adanya pelapisan Fe_3O_4 oleh Asam Oleat yang menunjukkan interaksi antara ikatan COO^- dengan Fe-O. Pada panjang gelombang 1635 cm^{-1} ditemukan ikatan COO^- dengan mode regangan simetris (Yang dkk., 2010). Dari puncak ini diketahui bahwa

Fe_3O_4 dan Asam Oleat berhasil berikatan melalui gugus karboksilat dari Asam Oleat.

Spektrum FTIR juga menunjukkan terdapat ikatan $\text{C}=\text{O}$ pada Asam Oleat yaitu pada panjang gelombang 1710 cm^{-1} dengan interpretasi regangan simetris (Marinca dkk., 2016). Pada spektrum nanokomposit Fe_3O_4 /Asam Oleat terdapat gugus metilena dengan mode interpretasi regangan simetris dan asimetris yang mengindikasikan ciri khas rantai hidrokarbon tak jenuh pada Asam Oleat dengan puncak masing-masing yang muncul pada bilangan gelombang 2852 cm^{-1} dan 2922 cm^{-1} (Helendra dkk., 2024).

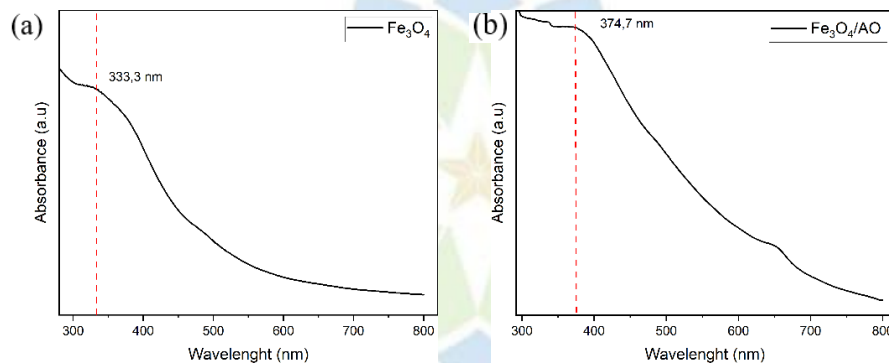


Gambar 4. 2 Spektrum FTIR (a) Fe_3O_4 , (b) Fe_3O_4 /Asam Oleat, dan (c) Asam Oleat

4.2.3 Analisa Sifat Optik

Sifat optik suatu material dapat dilihat dengan karakterisasi spektrofotometer UV-Vis dengan variabel yang didapatkan berupa panjang gelombang dalam skala nanometer dan nilai absorbansi dari larutan sampel. Panjang gelombang yang dalam penelitian ini sesuai dengan rentang ultraviolet dan cahaya tampak yaitu pada rentang panjang gelombang 200 - 800 nm. Dengan karakterisasi ini juga dapat diketahui pola serapan material terhadap sinar UV serta tingkat energi celah pita Fe_3O_4 dan Fe_3O_4 /Asam Oleat.

Gambar 4.3 menunjukkan spektrum absorbansi dari Fe_3O_4 /Asam Oleat yang merupakan hasil dari pengujian menggunakan spektrofotometer UV-Vis. Fe_3O_4 memiliki puncak absorbansi pada panjang gelombang 333,3 nm yang mengindikasikan bahwa dari Fe_3O_4 memiliki daya serap yang kuat terhadap sinar UV. Sedangkan Fe_3O_4 /Asam Oleat memiliki puncak serapan pada 374,7 nm. Peningkatan nilai serapan ini disebabkan karena adanya gugus auksokrom (O-H) yang memberikan efek batokromik sehingga dapat mengubah puncak serapan ke panjang gelombang yang lebih panjang (*red shift*) (Wiryawan, dkk. 2008)

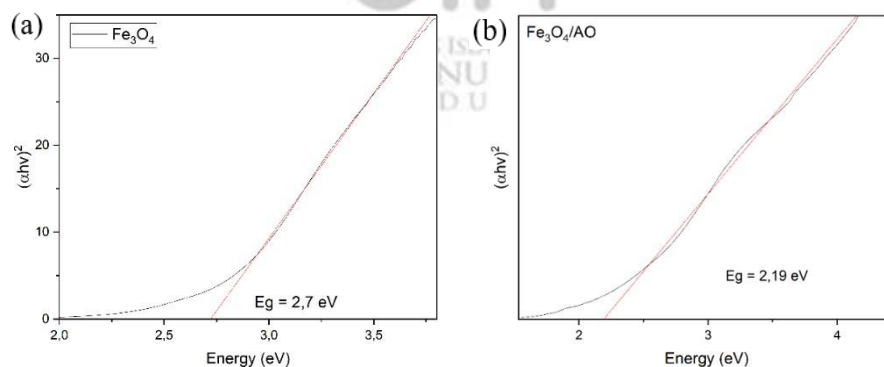


Gambar 4. 3 Spektrum absorbansi (a) Fe_3O_4 dan (b) Fe_3O_4 /Asam Oleat

Selain nilai absorbansi, kita juga dapat mengetahui nilai energi celah pita dengan mengolah data dari UV-Vis menggunakan metode Tauc Plot. Energi celah pita dari Fe_3O_4 dan Fe_3O_4 /Asam Oleat dapat dilihat melalui plot energi ($h\nu$) terhadap $(\alpha h\nu)^2$ seperti yang terlihat pada **Gambar 4.4**. Nilai celah energi dari Fe_3O_4 sebesar 2,7 eV yang ditunjukkan oleh **Gambar 4.4 (a)**. Nilai celah energi Fe_3O_4 kemudian mengalami penurunan setelah pelapisan Asam Oleat. Seperti yang terlihat pada **Gambar 4.4 (b)**, energi celah pita dari Fe_3O_4 /Asam Oleat yaitu sebesar 2,19 eV. Penurunan energi celah pita ini disebabkan oleh adanya interaksi gugus COO^- pada Asam Oleat dengan ion Fe^{2+} atau Fe^{3+} pada gugus Fe-O yang memungkinkan ion oksigen di sekitarnya menjadi tidak stabil dan keluar dari struktur. Hal ini dikenal sebagai cacat struktural

(vakansi oksigen) yang menyebabkan terbentuknya donor dan akseptor elektron pada material. Pembentukan donor dan akseptor elektron ini terjadi karena adanya perbedaan energi antara gugus COO^- dengan Fe-O. Tingkat energi donor berada di dekat pita konduksi sedangkan tingkat energi akseptor berada di dekat pita valensi sehingga ketika terjadi transisi elektron maka energi celah pita akan mengalami perubahan menjadi lebih kecil. Nilai energi celah pita yang kecil dapat menyebabkan peningkatan probabilitas rekombinasi elektron-hole. Namun energi celah pita yang rendah juga dapat mempercepat proses eksitasi elektron sehingga proses degradasi dapat berlangsung lebih cepat. Selain itu, energi celah pita yang kecil akan menyerap panjang gelombang yang mendekati sinar tampak sehingga dapat digunakan pada aplikasi di bawah cahaya tampak.

Dari nilai energi celah pita dapat dihitung ukuran partikel dalam satuan nanometer. Didapat bahwa ukuran partikel Fe_3O_4 dan $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Asam Oleat}$ berturut-turut adalah 459 nm dan 566 nm. Hal ini sesuai dengan teori *quantum confinement effect* yang menjelaskan bahwa semakin kecil energi celah pita suatu material maka ukuran partikel akan semakin besar. Dibandingkan dengan ukuran kristalit, ukuran partikel ini lebih besar karena partikel terdiri dari banyak nanokristal Fe_3O_4 .

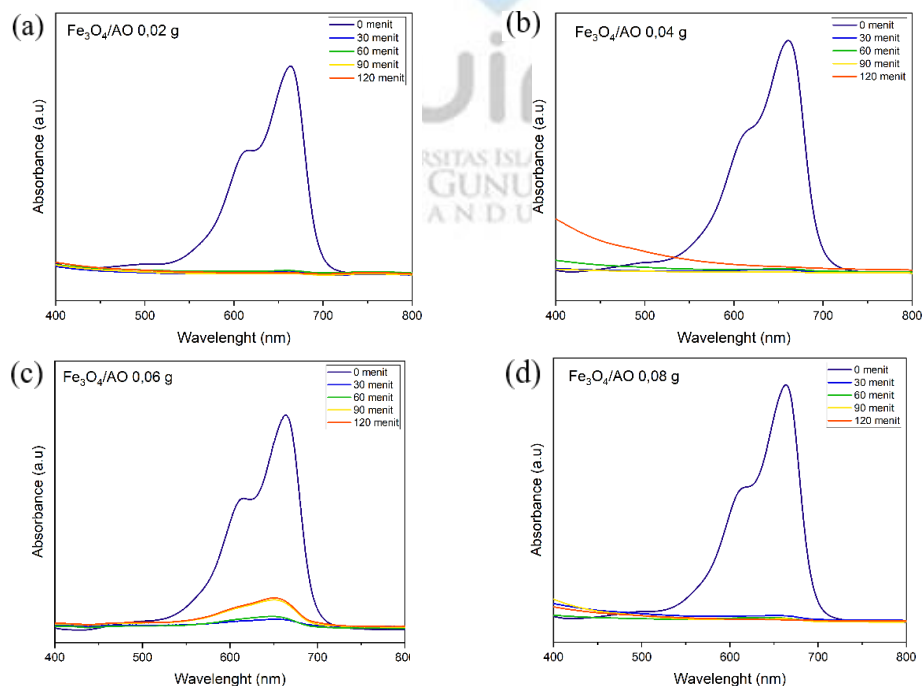


Gambar 4. 4 Grafik Tauc Plot (a) Fe_3O_4 dan (b) $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Asam Oleat}$

4.3 Hasil Uji Fotokatalitik

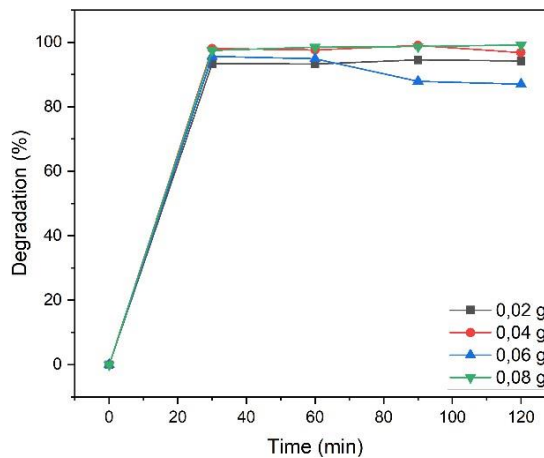
Untuk melihat aktivitas fotokatalitik $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Asam Oleat}$ terhadap MB, maka dilakukan uji fotokatalitik dengan beberapa variasi massa yaitu 0,02 g, 0,04 g, 0,06 g, dan 0,08 g. uji fotokatalitik dilakukan di bawah sinar UV dengan MB sebagai polutan yang didegradasi. Ketika disinari uv, elektron dalam katalis akan tereksitasi dari pita valensi ke pita konduksi. Kemudian hole akan terbentuk pada pita valensi. Elektron yang berada di pita konduksi akan bereaksi dengan oksigen (O_2) di sekitar untuk membentuk radikal superoksida (O_2^-), sementara *hole* yang terdapat pada pita valensi bereaksi dengan air (H_2O) dan membentuk radikal hidroksil ($\text{OH}\cdot$). Radikal hidroksil ini sangat reaktif dan berperan utama dalam proses degradasi MB.

Hasil uji fotokatalitik menunjukkan bahwa $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Asam Oleat}$ dapat mendegradasi MB dengan cukup baik. Dari pengukuran menggunakan spektrometer UV-Vis didapat nilai absorbansi larutan MB pada menit ke 0, 30, 60, 90, dan 120 dengan puncak serapan yang khas pada panjang gelombang 664 nm seperti yang ditunjukkan **Gambar 4.5**. Nilai absorbansi tersebut kemudian diolah untuk mengetahui efisiensi degradasi larutan MB.



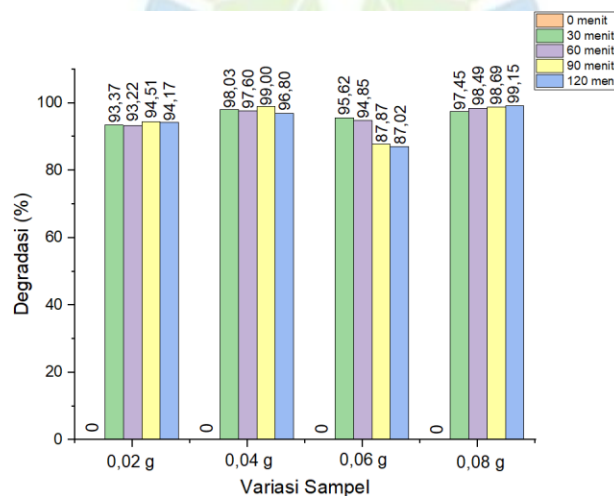
Gambar 4. 5 Spektrum absorbansi MB oleh $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Asam Oleat}$ pada variasi massa (a) 0,02 g, (b) 0,04 g, (c) 0,06 g, dan (d) 0,08 g.

Efisiensi degradasi larutan MB dapat diketahui dengan melihat pola kurva pada setiap variasi massa katalis seperti yang terlihat pada **Gambar 4.6.** terlihat bahwa variasi massa katalis 0,04 dan 0,08 g menunjukkan pola degradasi yang cukup baik. Pada variasi massa 0,02 g presentase degradasi mengalami kenaikan saat menit ke 30 dan mengalami sedikit penurunan pada menit ke 60. Kemudian presentase degradasi mengalami kenaikan kembali pada menit ke 90 dan akhirnya menurun pada menit ke 120. Pada variasi massa 0,04 g nilai presentase degradasi mengalami kenaikan pada menit ke 30 dan mengalami penurunan pada menit ke 60. Kemudian pada menit ke 90 mengalami kenaikan dan akhirnya menurun kembali pada menit ke 120. Penurunan presentase degradasi disebabkan karena pembentukan anion superoksida (O_2^-) dan radikal hidroksil ($OH\bullet$) secara berlebih yang terjadi akibat interaksi foton dengan katalis yang terlalu lama (Tangaran dkk., 2023). Selain itu, tertutupnya permukaan fotokatalis akibat pembentukan agregat yang berlebih saat fotodegradasi menyebabkan sinar UV yang diserap menjadi kurang optimal dan menurunkan presentase degradasi (Sundararajan dkk., 2017). Sedangkan untuk variasi 0,06 g degradasi terus mengalami penurunan dari 95,6% pada menit ke 30 sampai pada menit ke 120 presentase degradasi menjadi 87%. Hal ini terjadi karena fotokatalis telah melewati batas optimum dan mengalami rekombinasi sehingga tidak dapat menghasilkan anion superoksida (O_2^-) serta radikal hidroksil ($OH\bullet$) (Tangaran dkk., 2023). Untuk variasi massa 0,08 g presentase degradasi terus mengalami kenaikan mulai dari 97,4% pada menit ke 30 hingga mencapai puncaknya yaitu 99,15% pada menit ke 120.



Gambar 4. 6 Grafik efisiensi degradasi MB oleh Fe_3O_4 /Asam Oleat

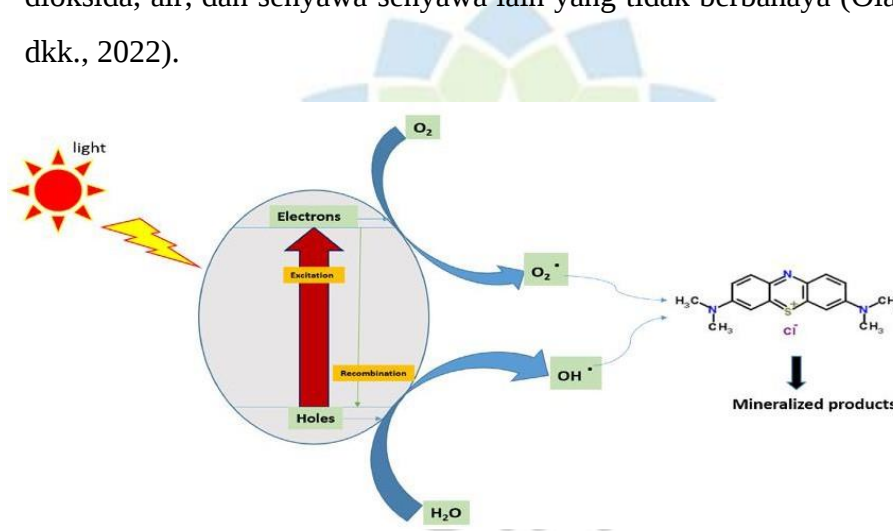
Gambar 4.7 menunjukkan bahwa penambahan konsentrasi membuat aktivitas fotokatalitik terus meningkat sehingga mencapai nilai tertinggi pada massa nanokomposit 0,08 g yaitu sebesar 99,15% setelah fotodegradasi 120 menit di bawah sinar UV.



Gambar 4. 7 Variasi konsentrasi nanokomposit Fe_3O_4 /Asam Oleat

Gambar 4.8 menjelaskan proses fotokatalitik Fe_3O_4 /Asam Oleat terhadap MB di bawah sinar UV. Pertama, fotokatalis Fe_3O_4 /Asam Oleat akan menyerap cahaya UV untuk menghasilkan pasangan elektron dan hole ketika energi foton dari cahaya sama atau lebih besar dari energi celah pita fotokatalis tersebut. Pasangan elektron-hole ini kemudian berpindah ke permukaan fotokatalis untuk melakukan reaksi redoks.

Elektron dari kemudian akan bereksitasi ke pita konduksi sedangkan hole yang berada di pita valensi bereaksi dengan molekul MB atau bereaksi dengan air untuk membentuk radikal hidroksil. Radikal hidroksil ini memiliki kemampuan oksidasi yang tinggi dan dapat secara efektif menguraikan molekul MB. Sementara itu, elektron yang tereksitasi dapat bereaksi dengan oksigen membentuk anion superoksida yang berperan dalam proses degradasi MB. Meskipun Fe_3O_4 /Asam Oleat memiliki celah energi yang kecil dan memungkinkan peningkatan rekombinasi, namun Fe_3O_4 /Asam Oleat tetap dapat mendegradasi MB menjadi karbon dioksida, air, dan senyawa-senyawa lain yang tidak berbahaya (Oladoye dkk., 2022).



Gambar 4. 8 Mekanisme Fotokatalitik Fe_3O_4 /Asam Oleat (Oladoye dkk., 2022)