POTENSI LOGAM OKSIDA SEBAGAI FOTOKATALIS DEGRADASI PLASTIK DI AIR LAUT

Muhammad Safaat^{1*}

¹Pusat Penelitian Oseanografi, Lembaga Ilmu Pengetahuan Indonesia
Jl. Pasir Putih I, Ancol Timur, Jakarta Utara 14430

*Alamat email: muhammad.safaat52@gmail.com

ABSTRACT

Microplastics have been found in Indonesian seas from surface to sediments with varying amounts, sizes and shapes. Microplastics in surface and sediments can negatively affect biota. Microplastic can stick to the surface and enter the marine biota through direct consumption, inhalation, and trophic transfer. A number of approaches have been proposed to deal with the plastic debris. This includes combustion, thermal degradation, biodegradation and photocatalysis. A nanostructure photocatalyst can be an environmentally friendly way to fix the problem of plastic debris. Metals can catalyze dissociation of hydroperoxides and increase oxidative cutting of polyolefins. In this review, we want to assess the feasibility of metal oxides as photocatalysts for plastic degradation, especially in seawater. Metal oxides can catalyze plastic degradation and form several compounds along the chain, such as hydroxyl (alcohol), peroxide, carbonyl groups, esters, and low molecular weight molecules. In general, metal oxide modification can increase the effectiveness of the plastic degradation photocatalytic process.

Keywords: photocatalyst, metal oxide, plastic waste, degradation.

PENDAHULUAN

Mikroplastik telah banyak ditemukan baik di permukaan maupun sedimen laut (Van et al., 2013; Woodall et al., 2014). Pada umumnya, material-material polimer ini ditemukan dalam bentuk pelet, fragmen, atau serat. Mikroplastik berbahan poliamida, poliester, polimerisasi vinil klorida (PVC), dan akrilik banyak ditemukan di dasar laut karena massa jenisnya lebih tinggi dibandingkan air laut. Adapun material polimer yang memiliki massa jenis lebih ringan dari air laut seperti polietilen, polipropilen, dan polistirena sering ditemukan di permukaan air laut. Mikroplastik yang berada di perairan dan sedimen dapat berpengaruh negatif bagi biota laut, baik vertebrata dan invertebrata (Lusher, 2015). Mikroplastik dapat

menempel di permukaan dan masuk ke dalam tubuh biota laut, baik melalui konsumsi mikroplastik secara langsung (termasuk inhalasi) maupun melalui transfer trofik (Setala et al., 2014).

Sejumlah pendekatan telah diusulkan untuk menangani limbah plastik seperti pembakaran, degradasi termal, biodegradasi dan fotokatalisis (Singh & Sharma, 2008). Namun demikian, proses tersebut masih menimbulkan masalah lain. Sebagai contoh, pembakaran polietilen yang tidak terkontrol dapat menghasilkan uap yang mengandung senyawa beracun seperti keton, akrolein, dan metana, sehingga dapat mencemari lingkungan udara (Briassoulis et al., 2004, Briassoulis, 2006).

Fotokatalisis menggunakan struktur nano dapat menjadi salah satu metode alternatif yang ramah lingkungan untuk

mengatasi masalah pencemaran plastik (Yuan et al., 2013). Luas permukaan pada katalis dan fotokatalis memiliki peran yang sangat penting dalam mempercepat laju reaksi. Hakkarainen (2004) melaporkan bahwa logam dapat mengkatalisasi disosiasi (pemisahan ion) pada air membentuk hidropersida dan meningkatkan pemotongan rantai oksidatif dari poliolefin. *Review* ini membahas potensi nanopartikel logam oksida sebagai fotokatalis dalam proses degradasi polimer (plastik). Diskusi difokuskan pada aspek aktivitas fotokatalisis dari katalis logam oksida. Kajian ini diharapkan dapat dikembangkan untuk menghasilkan katalis logam oksida yang efektif sehingga dapat menjadi solusi yang tepat dalam menyelesaikan masalah sampah plastik, khususnya mikroplastik di air laut.

PRINSIP FOTOKATALISIS

Fotokatalisis adalah proses gabungan antara fotoreaksi dan katalis, di mana proses mempercepat fotoreaksi dengan adanya katalis sedangkan katalis didefinisikan sebagai zat yang mempercepat laju reaksi tanpa digunakan

dalam proses; dengan demikian mengurangi energi aktivasi zat.

Karakteristik material fotokatalis yang ideal adalah dapat diaktivasi oleh foton, secara kimia tidak reaktif, mudah didapat, tidak beracun, dan mampu memanfaatkan spektrum matahari yang luas. Cahaya diperlukan untuk mengaktifkan katalis sehingga reaksi fotokatalisis dapat berlangsung. Ketika foton dengan energi yang memadai ($\geq$ energi celah katalis semikonduktor) diserap oleh katalis, sebuah elektron dari pita valensi (*valence band* atau VB) menjadi tereksitasi dan melompat ke pita konduksi (*conduction band* atau CB), yang menghasilkan lubang di pita valensi. Proses pembentukan pasangan lubang elektron ini dikenal sebagai fotoeksitasi. Elektron yang diekskresi oleh foton dapat digunakan dalam reduksi oksigen anion superoksida (O_2^-) (Qi et al., 2017; Baruah et al., 2010, Baruah et al., 2012). Demikian pula, fotokatalis (h^+) menerima elektron dari air atau dari uap air di atmosfer, yang menghasilkan radikal hidroksil ($\text{OH}^\bullet$) dan ion hidrogen (H^+) sebagai bagian dalam proses degradasi polimer (Gambar 1).

Gambar 1. Ilustrasi mekanisme proses fotokatalis logam oksida modifikasi dalam pembentukan radikal (modifikasi Tofa et al., 2019).

Degradasi polimer tergantung pada jumlah lubang yang dihasilkan oleh foton. Fotoeksitasi: $h\nu \geq E_g$, logam oksida (fotokatalis) + $h\nu$ (foton) $\rightarrow h^+$ VB (lubang di pita valensi) + e^- CB (elektron di pita konduksi).

Adapun data energi celah pita (*band gap*) dari setiap fotokatalis semikonduktor (Tabel 1). Potensial elektroda ini merupakan kuantitas bagaimana suatu senyawa mengalami oksidasi maupun reduksi (Koppenol et al., 2010; Oller et al., 2011). Selain itu, banyaknya radikal OH yang terbentuk merupakan salah satu faktor efektivitas suatu material sebagai fotokatalis, karena semakin banyaknya radikal OH yang terbentuk, semakin banyak pula senyawa organik sebagai polutan yang akan bereaksi redoks dengan material tersebut, sehingga semakin cepat proses degradasi yang terjadi pada senyawa organik tersebut.

Tabel 1. Energi celah pita (*bandgap*) dari semikonduktor sebagai katalis.

Fotokatalis	Energi Celah Pita (<i>Bandgap</i>) (eV)
ZrO ₂	5.0
ZnO	3.2
ZnS	3.6
TiO (anatase)	3.2
TiO (rutile)	3.0
WO ₃	2.8
SnO ₂	3.8
Fe ₂ O ₃	2.3
GaP	2.25
V ₂ O ₅	2.6
CuO	1.7
CdSe	1.7
CdTe	1.4
CdS	2.4
MnO ₂	0.25
CeO ₂	2.94
MoS ₂	1.75
Si	1.1

Ada dua faktor utama yang harus diperhitungkan saat merancang sistem untuk melakukan reaksi fotokatalitik. Yang pertama adalah efisiensi pembentukan pasangan e^- dan h^+ (elektron-lubang) ketika fotokatalis diterangi dengan radiasi matahari. Kedua adalah efisiensi pemisahan pasangan e^-/h^+ sebelum mereka kehilangan kemampuan redoks karena rekombinasi. Efisiensi fotokatalitik dapat ditingkatkan secara signifikan dengan mengatasi masalah utama berikut:

- (i) meningkatkan waktu pemisahan muatan dan rekombinasi. modifikasi logam oksida dengan lantanida/logam mulia dapat menghambat rekombinasi elektron-lubang di bawah iradiasi UV yang bekerja sebagai *electron sink* (penangkap elektron), karena tingkatan energi Fermi (*Fermi energy level*) dari lantanida/logam mulia di bawah pita konduksi (lihat Gambar 1) sehingga elektron yang terbentuk di logam oksida menjadi mudah dieksitasi ke lantanida/logam mulia tersebut.
- (ii) memperluas jangkauan spektrum surya (pergeseran dari daerah UV ke daerah *visible*) untuk fotokatalis, logam mulia dapat mengaktifkan logam oksida terhadap cahaya tampak akibat dari *localized surface plasmon resonance* (LSPR), dimana proses eksitasi terjadi ketika cahaya datang berinteraksi dengan nanopartikel dari logam mulia.
- (iii) mengubah hasil produk tertentu. banyaknya radikal OH yang terbentuk merupakan salah satu faktor efektivitas suatu material sebagai fotokatalis, karena semakin banyak senyawa organik sebagai polutan yang bereaksi redoks dengan material katalis, sehingga semakin cepat proses degradasi yang terjadi pada senyawa organik tersebut.

MODIFIKASI FOTOKATALISIS

Sistem fotokatalisis semikonduktor dapat dirancang dengan mempertimbangkan stabilitas bahan di bawah cahaya, selektivitas produk, dan rentang panjang gelombang aktivasi (Linsebigler et al., 1995). Kelemahan utama fotokatalisis umum yang berbasis logam oksida, khususnya TiO_2 , adalah rekombinasi lubang elektron fotogenerasi yang memperburuk aktivitas fotokatalitiknya (Subramanian et al., 2004). Untuk itu, perlu dilakukan modifikasi terhadap material katalis dalam hal pengurangan celah pita dari logam oksidanya untuk menggeser pita penyerapan ke daerah cahaya tampak dan meningkatkan proses pemisahan lubang elektron. Modifikasi tersebut dapat dicapai dengan berbagai strategi seperti *doping*, *codoping*, sensitisasi, dan *coupling* (Chen et al., 2011; In et al., 2007; Li et al., 2009). Kopling dari dua semikonduktor memberikan tingkat energi berbeda yang memberikan kesempatan untuk meningkatkan pemisahan muatan lebih efisien untuk meningkatkan masa pakai pembawa muatan dan meningkatkan transfer muatan antar muka (Choi et al., 1994).

Pada umumnya, unsur tanah jarang merupakan unsur dopan yang ideal karena konfigurasi elektron 4f dan sifat spektroskopinya yang dapat menangkap elektron (*electron sink*) (Bünzli & Piguet, 2005). Sebagai contoh, ion lantanida dapat bertindak sebagai pengambil elektron (*electron scavenger*) yang efektif untuk menangkap elektron CB dari logam oksida. Wang et al. (1999) mengilustrasikan doping dengan ion-ion golongan lantanida (La^{3+} , Er^{3+} , Pr^{3+} , Nd^{3+} , dan Sm^{3+}) dapat meningkatkan sifat fotoelektrokimia, respons arus foton dan efisiensi konversi arus foton dalam kisaran 300-400 nm.

DEGRADASI POLIMER

Degradasi polimer adalah proses reaksi yang tidak dapat diubah (*irreversible reaction*) dengan melibatkan berbagai reaksi kimia. Proses ini mengubah sifat-sifat polimer dan akhirnya menghasilkan kerusakan rantai panjang molekul polimer menjadi molekul kecil. Degradasi dimulai dari permukaan material polimer dan perlahan-lahan menembus ke dalam struktur molekulnya. Proses ini tergantung pada struktur polimer dan faktor-faktor lain seperti panas, cahaya, ion radiasi, tindakan mekanik, biologis dan enzimatis (Yousif & Haddad, 2013).

Proses pemutusan rantai polimer dengan penyerapan foton yang diinduksi oleh sumber cahaya disebut dengan fotodegradasi. Melalui proses ini, polimer mengalami perubahan baik secara fisik dan kimia bergantung pada nilai energi aktivasi dari bahan penyusun material polimer (Tabel 2). Oleh karena itu, energi aktivasi sangat penting dalam fotodegradasi polimer plastik. Polimer spesifik menyerap panjang gelombang tertentu di mana polimer menjadi aktif ketika terpapar cahaya (Hirt et al., 1961). Panjang gelombang ini dapat dijadikan acuan dalam pengondisian percobaan degradasi polimer.

Tabel 2. Panjang gelombang aktivasi untuk jenis polimer.

Tipe Polimer	Aktivasi panjang gelombang (nm)
Poliester	325
Polistirena	318
Polietilena	300
Polipropilena	310
Polivinil klorida	320
Polivinil asetat	280
Polikarbonat	295

PROSES DAN MEKANISME REAKSI

Foto-oksidasi adalah proses yang paling efektif dan terjadi dalam proses degradasi polimer plastik karena adanya oksigen dan sinar matahari. Oksidasi polimer dapat membentuk beberapa senyawa di sepanjang rantai, seperti hidroksil (alkohol), peroksida, gugus karbonil, ester, dan molekul yang memiliki berat molekul rendah. Proses fotodegradasi yang mendasar dipengaruhi oleh dua faktor utama: eksternal dan internal. Faktor eksternal meliputi perubahan suhu, kelembaban/air, oksigen, radiasi energi, mikroorganisme dan enzimnya, pelarut yang berbeda (asam atau basa), dan muatan eksternal. Adapun faktor internal terkait dengan struktur molekul polimer, cacat (*defect*), morfologi, aditif, pengotor, dan kelompok kromofor pada material polimer. Keberadaan kelompok kromoforik adalah prasyarat untuk terjadinya proses fotodegradasi. Kromofor bertindak sebagai *sensitizer* yang dapat menggeser cahaya yang diserap ke daerah visible hingga 260 nm (Yousif & Haddad, 2013).

Polimer mengalami degradasi ketika terkena cahaya, panas, kelembaban, udara, dan katalis. Proses degradasi terdiri dari empat tahap, yaitu inisiasi reaksi degradasi, propagasi, percabangan, dan terminasi. Proses inisiasi dapat dimulai dengan tiga cara, yakni menggunakan UV secara langsung, melalui *photosensitizer*, dan katalis.

Inisiasi pembentukan radikal

Proses pembentukan radikal merupakan proses pemecahan homolitik suatu molekul sehingga membentuk elektron tak berpasangan yang bersifat reaktif. Radikal hidroksil dan superoksida yang dihasilkan dari katalis memulai degradasi pada titik-titik lemah (seperti

gugus kromoforik) dari rantai polimer panjang untuk menghasilkan radikal polimer, diikuti dengan pemecahan rantai, percabangan, ikatan silang dan oksidasi.

Propagasi rantai

Propagasi rantai adalah proses pembentukan radikal baru. Radikal peroksida dibentuk dengan penggabungan oksigen, diikuti oleh pelepasan atom hidrogen dari rantai polimer untuk membentuk gugus hidroperoksida. Gugus hidroperoksida adalah produk teroksidasi yang mengatur laju degradasi fotokatalitik. Disosiasi (pemecahan) akan menghasilkan radikal alkoksi yang mengalami reaksi pemecahan kembali menghasilkan spesies mengandung karbonil dan kelompok vinil.

Rantai Percabangan

Proses ini mengarah pada pembentukan senyawa molekul rendah seperti asam karboksilat, ester, alkohol, dll. dan menyebabkan retakan mikro dalam polimer.

Terminasi

Radikal bebas reaktif bergabung bersama membentuk ikatan kovalen, dan secara efektif mengakhiri proses reaksi rantai dan menghasilkan senyawa yang stabil. Polimer menjadi tidak berwarna

awal, diikuti menguning atau gelap pada akhirnya (Shang et al., 2003; Yousif & Haddad, 2013). Oksidasi lebih lanjut (ROS) dapat membentuk mineralisasi sempurna untuk menghasilkan karbon dioksida dan air seperti yang dijelaskan di bawah ini (Hartley & Guillet, 1968; Shang et al., 2003; Liang et al., 2013; Ali et al., 2016).

- (i) $2ROO^* \rightarrow$ produk inert
- (ii) $2R^* \rightarrow R-R$
- (iii) $ROO^* + R^* \rightarrow ROOR$
- (iv) ROH
- (v) ROO
- (vi) $RO + ROS \rightarrow H_2O + CO_2$
- (vii) ROOH
- (viii) ROOR

Selain itu, modifikasi logam mulia terhadap logam oksida sebagai lapisan plasmonik (SPR) sangat berperan penting dalam mempercepat proses foto-oksidasi plastik karena dapat menghambat rekombinasi elektron-lubang di bawah iradiasi UV. Lapisan nanopartikel plasmonik mengarah pada peningkatan pembentukan radikal hidroksil (*OH). Tofa et al. (2019) menunjukkan bahwa pembentukan radikal hidroksil lebih besar dengan pemberian lapisan platinum pada ZnO dibandingkan saat tidak dimodifikasi, di mana lapisan platinum meningkatkan efisiensi pemisahan *exciton* (energi *band gap*). Platinum nanopartikel bertindak sebagai *electron scavenger* untuk menangkap/mengurangi proses rekombinasi *exciton* untuk membantu reaksi fotokatalitik (Lin et al., 2006; Flyunt et al., 2016; Vinoth et al., 2017).

KARAKTERISASI MATERIAL KATALIS UNTUK FOTOKATALISIS

Ada sejumlah besar teknik yang umum digunakan untuk mempelajari karakterisasi material untuk aplikasi reaksi

fotokatalisis. Parameter-parameter yang digunakan adalah ukuran, bentuk atau struktur, morfologi permukaan partikel, kemampuan partikel sebagai fotokatalis.

1. SEM/TEM

Scanning electron microscope (SEM) umumnya digunakan untuk mengetahui karakteristik suatu material, yaitu ukuran, bentuk partikel, komposisi, dan morfologi permukaan. Karakteristik tersebut bergantung pada komponen penyusun materialnya. Gambar 2 menunjukkan foto material dengan ukuran nanorod, yang dapat diketahui ukuran panjang dan tebalnya. Dalam hal ini, semakin tinggi konsentrasi larutan logam, maka nanorod yang terbentuk akan semakin tebal dan panjang. Hal ini umumnya akan mempengaruhi luas permukaan efektif dari material. Selain itu, pengukuran SEM dapat memperlihatkan pengaruh penambahan logam terhadap karakteristik fisik dari material. Gambar 2(b) mengonfirmasi bahwa penambahan partikel platinum (Pt) dalam ZnO mengubah permukaan ZnO.

2. EDX

X-Ray energy dispersive spectroscopy (EDX) digunakan untuk menganalisis komposisi elemen dari material katalis. Atom (%) dan berat (%) memberikan perkiraan kasar tentang kelimpahan relatif molekul. Sebagai contoh, Tabel 3 menunjukkan bahwa hubungan antara lama waktu proses pelapisan platina di ZnO terhadap kelimpahan atom dan berat relatif dari material yang dihasilkan. Dalam hal ini, analisis EDX bertujuan untuk mengevaluasi efektivitas metode sintesis logam oksida yang digunakan.

Gambar 2. Citra SEM (a) ZnO NR dan (b) Pt-ZnO.

Tabel 3. Komposisi elemen yang dihasilkan dari berbagai durasi waktu pelapisan Pt pada ZnO (Pt-ZnO) dengan analisis EDX (Tofa et al., 2019).

Elemen	5 menit		10 menit		15 menit		20 menit	
	Berat %	Atom %	Berat %	Atom %	Berat %	Atom %	Berat %	Atom %
O	17,49	46,72	24,07	57,76	21,98	52,27	18,75	50,39
Zn	80,95	52,93	69,88	41,05	66,12	44,78	63,93	45,04
Pt	1,56	0,34	6,05	1,19	11,9	2,95	17,32	4,56

3. XRD: (X-Ray Diffraction)

Pada prinsipnya, XRD digunakan untuk menentukan struktur kristal dari nanopartikel. Struktur Kristal tersebut diketahui melalui Persamaan Scherer (Kim et al., 2001). Intensitas puncak (*peak*) diplot dalam sumbu y dan sudut difraksi yang terukur diplot dalam sumbu x. Setiap *peak* nanopartikel mempunyai tinggi intensitas yang berbeda. Intensitas yang terjadi berbanding lurus dengan jumlah foton sinar x yang terdeteksi oleh detektor untuk setiap sudut. Posisi *peak* yang terjadi pada uji XRD bergantung dari struktur kristal nanopartikel sehingga setiap jenis material memiliki pola difraksi sinar X- tertentu yang dapat dijadikan penentuan jenis struktur kristalnya.

$$L = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta}$$

4. UV-Visible spektrofotometer

UV-vis spektrofotometer dapat digunakan untuk mengukur serapan

(absorbansi) dari nanopartikel suatu material. Sebagai contoh, Gambar 3 menunjukkan spektra UV-vis dari TiO₂ nanopartikel (TNP) dan TiO₂ nanotube (TNT). Spektrum yang dihasilkan baik dari TNP maupun TNT terdapat *peak* pada panjang gelombang 230 cm⁻¹. Hal ini menunjukkan bahwa TNP dan TNT menyerap sinar UV dan menghasilkan elektron seluler e⁻ di pita konduksi dan lubang h⁺ di pita valensi, di mana tempat oksigen teradsorpsi dan bereaksi dengan elektron ini sehingga membentuk spesies oksigen reaktif seperti O²⁻, O, dan O⁻.

Modifikasi material katalis dengan penambahan logam dapat menggeser pita penyerapan ke daerah cahaya tampak dan meningkatkan proses pemisahan lubang elektron. Kopling dari dua semikonduktor memberikan tingkat energi yang berbeda, yang dapat meningkatkan pemisahan muatan yang lebih efisien untuk meningkatkan masa pakai pembawa muatan dan meningkatkan transfer muatan antar muka (Choi et al., 1994). Sebagai

Gambar 3. UV-Vis *spectrum* dari nanostruktur (Ali et al., 2016)

contoh, Gambar 4 menunjukkan profil serapan UV-Vis dari material katalis berbasis ZnO. Ada pengurangan dalam eksitasi *band-to-band* ZnO pada 362 nm yang merupakan hasil dari peningkatan cacat densitas dalam struktur nanorod ZnO, karena paparan sinar UV sebelum pemberian platinum (yang ditunjukkan oleh perpanjangan absorpsi di wilayah *visible*) dan mengurangi intensitas khas cahaya pada permukaan nanorod ZnO. Setelah deposisi platinum, terjadi peningkatan penyerapan optik di wilayah *visible* (cahaya tampak) yang dapat dikaitkan dengan penyerapan resonansi plasmon permukaan (SPR). Sedikit pengurangan penyerapan di wilayah UV dapat disebabkan oleh pemblokiran bagian sinar UV dari penyerapan oleh kelompok logam yang diendapkan di atas ZnO NR. Endapan logam membatasi kemampuan tembus foton dengan kemungkinan menghamburkan foton yang mengelilingi ZnO karena proses memodifikasi hanya jalur optik foton (Michael et al., 2014). SPR dari platinum dapat mengubah sifat optik semikonduktor dan meningkatkan penyerapan cahaya tampak pada ZnO (Lin et al., 2006).

5. BET (Brunauer-Emmett-Teller)

Micromeritics Gemini VII BET surface area Analyzer digunakan untuk mengukur ukuran pori dan luas permukaan spesifik katalis. Diameter rata-rata partikel dihitung dari SBET dengan rumus sebagai berikut. Nilai luas permukaan yang didapatkan dari analisis BET ini digunakan sebagai bentuk evaluasi metode sintesis yang digunakan dan melihat pengaruh luas permukaan material fotokatalis terhadap aktivitas foto-oksidasi plastik. Semakin kecil ukuran pori partikel, maka semakin tinggi luas permukaan dan aktivitas dari sebuah katalis tersebut.

$$d_{BET} = \frac{6000}{SSA \left(m^2/g \right) \rho \left(g/cm^3 \right)}$$

PARAMETER KEBERHASILAN DEGRADASI POLIMER

Berdasarkan pada sifat-sifat polimer, teknik-teknik ini secara luas diklasifikasikan menjadi tiga kategori: kimia, mekanik, dan topologi. Adapun bagan karakterisasi polimer plastik yang dapat dilakukan sebelum dan setelah proses degradasi ditunjukkan pada Gambar 5.

Gambar 4. Spektrum penyerapan optik dari ZnO secara termal dan Pt-ZnO secara fotokimia. Dibandingkan dengan ZnO, sampel Pt-ZnO menunjukkan peningkatan penyerapan cahaya tampak dan penekanan wilayah UV.

Gambar 5. Bagan Karakterisasi Hasil Degradasi (modifikasi Kumer et al., 2009; Tofa et al., 2019).

Beberapa teknik pengukuran dapat dilakukan untuk mengetahui keberhasilan dari proses degradasi polimer, yaitu:

1. FTIR

Spektroskopi *Fourier-Transform Infrared* (FTIR) digunakan untuk pengamatan kualitatif perubahan molekuler dari gugus fungsi suatu komponen senyawa. Efek oksidasi fotokatalitik pada senyawa organik seperti polimer dipantau dengan menentukan indeks karbonil (CI) dan vinil (VI); indeks karbonil menjadi rasio daerah di bawah puncak absorbansi pada 1712 cm^{-1} dan 1372 cm^{-1} ; indeks vinil (khusus PE) menjadi rasio area di bawah absorbansi gugus vinil pada 909 cm^{-1} terhadap area di bawah puncak referensi yang sama (Ali et al., 2016). Gugus fungsi yang terbentuk setelah proses foto-oksidasi dapat diamati pada Tabel 4.

$$CI = \frac{A(1710)}{A(1380)}$$

$$VI = \frac{A(909)}{A(1380)}$$

Tofa (2019) telah melakukan pengamatan degradasi LDPE dengan penggunaan ZnO dan ZnO-Pt sebagai

fotokatalis. Hasil yang diperoleh terlihat bahwa terdapat peningkatan di sekitar panjang gelombang 1710 cm^{-1} dan 909 cm^{-1} (Tabel 5). Hal ini menunjukkan bahwa hasil degradasi LDPE dengan fotokatalis tersebut berjalan dengan baik yang ditandai terdapat gugus karbonil baru (keton) dan vinil ($\text{C}=\text{C}$). Dari hasil evaluasi indeksi karbonil dan vinil terlihat bahwa terdapat peningkatan kemampuan degradasi LDPE dengan adanya penambahan Platinum (Pt) pada ZnO. Hal ini dikarenakan nanopartikel platinum bertindak sebagai *electron scavenger* untuk menangkap / mengurangi proses rekombinasi eksiton untuk membantu reaksi fotokatalitik (Lin et al., 2006; Flyunt et al., 2016; Vinoth et al., 2017).

Spektrum hasil uji karakterisasi plastik dengan FTIR mungkin akan sedikit berbeda bila plastik didegradasi dalam lingkungan air distilasi dengan air laut. Natrium klorida (NaCl) yang terkandung di air laut akan menempel di permukaan plastik dan terbaca di FTIR karena NaCl memiliki beberapa *peak* di panjang gelombang $3450, 2100, 1700, 1150\text{ cm}^{-1}$ (Gambar 6). Jika tidak dilakukan perlakuan awal (*treatment*) sebelum dikarakterisasi dengan FTIR, maka spektrum yang dibaca akan bias.

Tabel 4. Gugus fungsi dari plastik setelah degradasi yang dapat diamati dengan FTIR.

	Bonding	Type of vibration	intensity	Wavenumber (cm^{-1})
After irradiation	-C=C-	Out of plane deformation	Strong	908
	-C=C-	Out of plane deformation	strong	888
	-C-O	stretching	Medium strong	1050, 1170
	>C=O	Stretching	Very strong	1708, 1719, 1738, 1747
	-OH	stretching	Variable	3558, 3606

Tabel 5. Indeks karbonil (CI) dan indeks vinil (VI) dari plastik *low-density polyethylene* (LDPE) setelah dipaparkan di bawah cahaya tampak dengan kehadiran fotokatalis.

Katalis	Indeks Karbonil (CI)	Indeks Vinil (VI)
LDPE Kontrol	0.71	0.51
LDPE + ZnO	1.38	1.12
LDPE + ZnO-Pt	1.49	1.35

2. HPLC

Pengujian HPLC digunakan untuk mengetahui senyawa yang terbentuk selama proses degradasi plastik berlangsung. Puncak (*peak*) yang terbentuk

adalah *peak* yang berasal dari molekul oligomer berbobot rendah atau senyawa organik dari pemecahan polimer plastik berantai panjang. *Peak* yang terbentuk di waktu retensi tertentu menunjukkan terdapat senyawa khas yang terbaca di waktu tersebut, sedangkan tinggi puncak menunjukkan kadar yang terkandung di dalam larutan tersebut. Gambar 7 menunjukkan bahwa setelah 6 jam berlangsung proses degradasi plastik, terdapat beberapa *peak* baru. Hal ini menandakan proses degradasi berjalan dengan menghasilkan beberapa senyawa baru dengan bobot molekul lebih rendah.

Gambar 6. Spektrum FTIR dari Natrium Klorida (NaCl) (Rice & Klemperer, 1957).

Gambar 7. Spektrum HPLC dari larutan hasil degradasi plastik (Kang et al., 2019).

3. Gas Chromatography Mass Spectrometer (GCMS)

Hasil degradasi plastik di dalam supernatan yang diekstrak dengan pelarut diuji dengan GCMS. Pengujian GCMS dapat digunakan juga untuk mengetahui senyawa kimia yang terbentuk selama proses degradasi berlangsung. Senyawa yang dimonitor selama proses degradasi adalah alkohol, aldehyd/keton, asam karboksilat. Puncak yang terbentuk di berat molekul (m/z) tertentu disesuaikan dengan senyawa baru yang dimungkinkan akan terbentuk selama proses degradasi, sedangkan tinggi puncak menunjukkan kadar terkandung dalam larutan tersebut.

4. Total Organik Karbon (TOC)

Kandungan total organik karbon (TOC) yang terbentuk mengonfirmasikan efektivitas dari katalis yang digunakan selama proses degradasi plastik. Semakin tinggi nilai TOC yang terbentuk selama proses degradasi dengan keberadaan katalis, maka dapat diketahui semakin efektif kerja dari katalis tersebut. Data TOC ini dapat digunakan untuk memperkuat nilai indeks karbonil yang terbentuk dari hasil FTIR.

5. Visco-elastic (DMA)

DMA (*Dynamic mechanical analyzer*) mengukur perubahan sifat mekanik pada tingkat molekuler (sifat visko-elastis). Selain itu, teknik ini juga dapat menyelidiki sifat mekanik pada plastik karena plastik adalah bahan semi-kristal yang memiliki komponen elastis (E') dan komponen kental (E''). Komponen elastis meniru dengan deformasi elastis rantai polimer yang timbul dari bagian amorf dan kristal dari material sedangkan

bagian kental muncul dari pergerakan segmen polimer (Analisis Mekanik Dinamis (DMA): Panduan pemula, 2018).

DMA menganalisis modulus penyimpanan (E') sebagai fungsi suhu, di mana E' mewakili energi yang disimpan dengan meningkatnya suhu per siklus deformasi sinusoidal, yang menggambarkan sifat elastisitas dari polimer plastik (DMA, 2014). Film yang diiradiasi akan semakin rendah nilai elastisitasnya karena pemotongan rantai polimer, sebagai hasil dari oksidasi fotokatalitik (Sebaa et al., 1993; Briassoulis, 2005). Modulus penyimpanan atau *storage modulus* (E') ditentukan dengan rumus sebagai berikut

$$\text{Storage modulus, } E' = \frac{\sigma}{\epsilon} * \cos \beta$$

Keterangan σ = maximum stress, ϵ = maximum strain, and β = sudut fase di radian antara tekanan dinamika (*dynamic stress*) dan dinamika strain di visko-elastik material ke sinusoidal osilasi.

6. Scanning Electron Microscopy (SEM)

SEM untuk menampilkan morfologi permukaan polimer plastik setelah oksidasi dalam katalis. Adapun contoh penampakan permukaan plastik hasil degradasi dengan menggunakan katalis selama waktu tertentu melalui analisis SEM (Gambar 8). Setelah 4 jam perlakuan, sebagian besar plastik bergabung bersama untuk membentuk film polimer tipis (Gambar 8C). Ketika oksidasi berlangsung selama 6 jam, permukaan kasar dengan banyak pori-pori (berdiameter sekitar 3 μm) terbentuk pada polimer (Gambar 8D), menunjukkan bahwa film komposit sebagian terdekomposisi dengan penurunan berat yang cepat. Gambar 8E dan 8F menunjukkan bahwa sejumlah besar rongga dihasilkan setelah 8 jam reaksi.

Gambar 8. Pengamatan Perubahan Permukaan Mikroplastik Akibat Oksidasi Katalisis (Kang et al., 2019).

7. UV-Vis Spektrometer

UV-Vis spektrofotometer digunakan untuk mengukur absorbansi film plastik sebelum dan setelah iradiasi. Gambar 9 menunjukkan spektrum absorbansi film LDPE murni dan komposit sebelum dan sesudah iradiasi dengan keberadaan fotokatalis. Plastik film murni menunjukkan absorbansi yang lebih sedikit dalam rentang UV dan cahaya tampak tetapi film-TiO₂ menunjukkan absorbansi

dalam rentang UV dan film komposit TiO₂ peka warna menunjukkan absorbansi dalam rentang cahaya tampak juga. Nanotube menunjukkan lebih banyak absorbansi daripada nanopartikel. Tetapi setelah paparan iradiasi *visible*, absorbansi komposit TiO₂ meningkat karena film menjadi keputihan mungkin karena hamburan cahaya, dengan paparan cahaya terus menerus yang menyebabkan rantai LDPE terputus.

Gambar 9. Spektrum UV-Vis dari PE dan komposit PE-katalis sebelum dan setelah paparan iradiasi (Ali et al., 2016).

8. Nanovea 2D

Nanovea 2D Optical profilometer PS50 digunakan untuk mengukur kekasaran (*roughness*) permukaan dari plastik sebelum dan setelah iradiasi. Instrumen ini diamati dengan citra yang dibentuk saat pengamatan berlangsung. Warna yang ditimbulkan menunjukkan tingkat kedalaman permukaan objek material. Selain itu, instrumen analisis ini dapat digunakan untuk menentukan kedalaman dan luas (*volume loss*) dari “lembah” yang terbentuk pada permukaan material setelah proses korosi (Lie et al., 2015). Sebagai contoh, permukaan material yang terkorosi menampilkan warna yang bervariasi berdasarkan tingkat kekasaran material (lihat Gambar 10). Oleh karena itu, Nanovea 2D diharapkan dapat digunakan untuk mengukur kedalaman dan luas “lembah” pada permukaan plastik setelah proses degradasi berlangsung.

9. Massa

Persentase kehilangan massa (*mass loss*) ditentukan dengan rumus sbb:

$$\%Mass\ loss = \frac{m_i - m_f}{m_i} \times 100$$

Keterangan m_i = berat awal (inisial) sebelum iradiasi dan m_f = berat akhir setelah iradiasi. Pengamatan massa yang hilang ditujukan untuk mengevaluasi efektivitas dan progres fotokatalis dalam mendegradasi rantai polimer plastik menjadi partikel yang memiliki berat molekul yang lebih rendah sebagai bentuk rantai polimer yang lebih pendek.

10. Tensile strength

Uji *tensile* dilakukan untuk menentukan kekuatan (*strength*) dari plastik sebelum dan setelah iradiasi. Uji ini dapat melihat penurunan kekuatan dari plastik akibat proses degradasi plastik baik menggunakan maupun tidak menggunakan katalis. *Tensile strength* dihitung menggunakan persamaan sebagai berikut.

$$\begin{aligned} \text{Tensile Strength} \\ = \frac{\text{beban tarik saat putus}}{\text{lebar awal} \times \text{tebal awal}} \end{aligned}$$

Gambar 10. Profil analisis 2D pada material yang terkorosi dan erosi (Li et al., 2015).

PENUTUP

Fotokatalis dapat menjadi metode alternatif dalam penanganan sampah plastic karena efektifitasnya dalam memacu proses degradasi polimer penyusun plastic. Fotokatalis yang ideal adalah material yang secara kimia tidak reaktif, mudah didapat, tidak beracun, dan mampu memanfaatkan spektrum matahari yang luas untuk aktivasinya. Fotodegradasi polimer merupakan suatu reaksi radikal berantai yang terdiri atas beberapa tahap. Elektron yang diekskresi foton dapat digunakan dalam reduksi oksigen anion superoksida (O_2^-), dan fotokatalis (h^+) menerima elektron dari air atau dari atmosfer (uap air) yang menghasilkan radikal hidroksil ($\text{OH}^\bullet$) dan ion hidrogen (H^+) dan mengambil bagian dalam proses degradasi polimer.

Sistem fotokatalisis semikonduktor dapat dirancang dengan mempertimbangkan stabilitas material di bawah cahaya, selektivitas produk, dan rentang panjang gelombang aktivasi. Logam oksida tertentu dapat mengkatalisasi disosiasi hidroperoksida dan meningkatkan pemotongan rantai oksidatif dari poliolefin, seperti logam oksida yang dapat dijadikan sebagai katalis dalam proses fotodegradasi plastik. Namun demikian, modifikasi logam oksida dapat meningkatkan efektifitas proses fotokatalisis degradasi plastik. Proses degradasi polimer membentuk beberapa senyawa di sepanjang rantai, seperti hidroksil (alkohol), peroksida, gugus karbonil, ester, dan molekul yang memiliki berat molekul rendah. Keberhasilan degradasi polimer plastik dapat diukur melalui uji FTIR, HPLC, GCMS, TOC, DMA, SEM, UV-Vis, Nanovea 2D, massa, tensile strength.

Namun, penggunaan fotokatalis berbasis logam oksida dalam perairan,

terutama laut, memiliki kendala terkait keberadaan logam oksida di air laut yang lebih bersifat toksik dibandingkan di air tawar (air deionisasi). Hal ini terkait dengan disolusi dan pelepasan ion logam bebasnya ke dalam media perairan. Senyawa organik alami di laut yang memiliki gugus SH (sulfhidril) seperti sistein dapat mengikat kuat logam dan menginduksi pelepasan ion logam. Modifikasi material diperlukan untuk meningkatkan stabilitas senyawanya, yang salah satunya dengan metode sintesis logam oksida berbasis tanaman. Oleh karena itu, perlu dilakukan penelitian lebih lanjut mengenai potensi nanopartikel logam oksida yang disintesis menggunakan tanaman sebagai katalis dalam fotodegradasi plastik di air laut.

DAFTAR PUSTAKA

- Adams, L.K., Lyon, D.Y., Alvarez, P.J.J. (2006). Comparative eco-toxicity of nanoscale TiO_2 , SiO_2 , and ZnO water suspensions. *Water Res.*, 40: 3527-3532.
- Ali, S., Qazi, I., Arshad, M., Khan, Z., Voice, T. and Mehmood, C. (2016). Photocatalytic degradation of low density polyethylene (LDPE) films using titania nanotubes. *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management*, 5: 44-53.
- Aruoja, V., Dubourguier, H.C., Kasemets, K., Kahru, A. (2009). Toxicity of nanoparticles CuO , ZnO , and TiO_2 to microalgae *Pseudokirchneriella subcapitata*. *Science Total Environment*, 407: 1461-1468.
- Baruah, S., K. Pal, S., & Dutta, J. (2012). Nanostructured Zinc Oxide for Water Treatment. *Nanoscience & Nanotechnology-Asia*, 2(2): 90-102.
- Baruah, S., Mahmood, M., Myint, M., Bora, T. and Dutta, J. (2010). Enhanced visible light photocatalysis through fast crystallization of zinc

- oxide nanorods. *Beilstein Journal of Nanotechnology*, 1: 14-20.
- Bondarenko, O., Juganson, K., Ivask, A., Kasemets, K., Mortimer, M., Kahru, A. (2013). Toxicity of Ag, CuO and ZnO nanoparticles to selected environmentally relevant test organisms and mammalian cells in vitro: A critical review. *Archives of Toxicology*, 87: 1181-1200. doi.org/10.1007/s00204-013-1079-4
- Briassoulis, D. (2006). Mechanical behavior of biodegradable agricultural films under real field conditions. *Polymer Degradation Stability*, 91(6): 1256-1272.
- Briassoulis, D., Aristopoulou, A., Bonora, M., Verlodt, I. (2004). Degradation characterisation of agricultural low-density polyethylene films. *Biosystem Engineering*, 88(2), pp. 131-143
- Bünzli, J.C.G. and Piguet, C. (2005). Taking advantage of luminescent lanthanide ions. *Chemical Society Reviews*, 34(12): 1048-1077.
- Chen, X., Liu, L., Yu, P.Y., Mao, S.S. (2011). Increasing solar absorption for photocatalysis with black hydrogenated titanium dioxide nanocrystals. *Science*, 331(6018): 746-750.
- Choi, W., Termin, A., Hoffmann, M. (1994). The role of metal ion dopants in quantum-sized TiO₂: correlation between photoreactivity and charge carrier recombination dynamics. *The Journal of Physical Chemistry*, 98(51): 13669-13679.
- Cordova, M.R., Hadi, T.A., Prayudha, B. (2018). Occurrence and abundance of microplastics in coral reef sediment: a case study in Sekotong, Lombok-Indonesia. *AES Bioflux*, 10 (1): 23-29.
- Derfus, A.M., Chan, W.C.W., Bhatia, S.N. (2004). Probing the cytotoxicity of semiconductor quantum dots. *Nano Lett.*, 4: 11-18.
- Flyunt, R., Knolle, W., Kahnt, A., Halbig, C.E., Lotnyk, A., Häupl, T., Prager, A., Eigler, S., Abel, B. (2006). High quality reduced graphene oxide flakes by fast kinetically controlled and clean indirect UV-induced radical reduction. *Nanoscale*, 8: 7572-7579.
- Franklin, N.M., Rogers, N.J., Apte, S.C., Batley, G.E., Gadd, G.E., Casey, P.S. (2007). Comparative toxicity of nanoparticulate ZnO, bulk ZnO, and ZnCl₂ to a freshwater microalga (*Pseudokirchneriella subcapitata*): The importance of particle solubility. *Environ Sci Technol*, 41: 8484-8490.
- Hakkarainen, M., and Albertsson, A.C. (2004). Environmental degradation of polyethylene. *Adv. Polym. Sci.*, 169: 177-199.
- Heinlaan, M., Ivask, A., Blinova, I., Dubourguier, H.C., Kahru, A. (2008). Toxicity of nanosized and bulk ZnO, CuO and TiO₂ to bacteria *Vibrio fischeri* and crustaceans *Daphnia magna* and *Thamnocephalus platyurus*. *Chemosphere*, 71: 1308-1316.
- Hirt, R.C., Searle, N.Z. and Schmitt, R.G. (1961). Ultraviolet degradation of plastics and the use of protective ultraviolet absorbers. *Polym Eng Sci.*, 1(1): 21-25.
- Hou, J., Wu, Y., Li, X., Wei, B., Li, S., Wang, X., (2018). Toxic effects of different types of zinc oxide nanoparticles on algae, plants, invertebrates, vertebrates and microorganisms. *Chemosphere*, 193: 852-860.
- In, S., Orlov, R. Berg et al. (2007). Effective visible light-activated B-doped and B, N-codoped TiO₂ photocatalysts. *Journal of the American Chemical Society*, 129(45): 13790-13791.
- Jambeck, J.R., Geyer, R., Wilcox, C., Siegler, T.R., Perryman, M., Andrady, A., Narayan, R., Law, K.L. (2015). Plastic waste inputs from land

- into the ocean. *Science*, 347(6223): 768-771.
- Kang, J., Zhou, L., Duan, X., Sun, H., Ao, Z., Wang, S. (2019). Degradation of Cosmetic Microplastics via Functionalized Carbon Nanosprings. *Matter*, 1: 1-14.
- Kim, D.K., Zhang, Y., Voit, W., Rao, K.V., Muhammed, M. (2001). Synthesis and characterization of surfactant-coated superparamagnetic monodispersed iron oxide nanoparticles. *J Magn. Magn. Mater.*, 225(1): 30-36.
- Koppenol, Willem. H., Stanbury, David. M., Bounds, Patricia L. (2010). Electrode Potential of partially reduced oxygen species, from dioxygen to water. *Free Radical Biology and Medicine*, 49: 317-322.
- Li, D., Celestin, A., Mansouri, A. (2015). Corrosion surface analysis using 3D Profilometry. Retrieved from <https://www.researchgate.net/publication/276277407>.
- Li, G., Zhang, D., Yu, J.C. (2009). Thermally stable ordered mesoporous CeO₂/TiO₂ visible-light photocatalysts. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 11(19): 3775-3782.
- Liang, W., Luo, Y., Song, S., Dong, X., Yu, X. (2013). High photocatalytic degradation activity of polyethylene containing polyacrylamide grafted TiO₂. *Polym. Degrad. Stab.*, 98 (9): 1754-1761
- Lin, D.H., Xing, B.S. (2008). Root uptake and phytotoxicity of ZnO nanoparticles. *Environ. Sci. Technol.*, 42: 5580-5585.
- Lin, J.M., Lin, H.Y., Cheng, C.L., Chen, Y.F. (2006). Giant enhancement of bandgap emission of ZnO nanorods by platinum nanoparticles. *Nanotechnology*, 17: 4391-4394.
- Linsebigler, A.L., Lu, G., Yates, J.T. (1995). Photocatalysis on TiO₂ surfaces: principles, mechanisms, and selected results. *Chemical Reviews*, 95(3): 735-758.
- Lusher, A. (2015). Microplastics in the marine environment: distribution, interactions and effects. In *Marine Anthropogenic Litter*; Bergmann, M., Gutow, L., Klages, M., Eds.; Springer, Berlin, pp 245-308.
- Ma, H., Williams, P.L., Diamond, S.A., (2013). Ecotoxicity of manufactured ZnO nanoparticles - A review. *Environ. Pollut.*, 172: 76-85.
- Manulu, A.A., Hariyadi, S., Wardiatno, Y. (2017). Microplastics abundance in coastal sediments of Jakarta Bay, Indonesia. *AACL Bioflux*, 10(5): 1164-1173.
- Melegari, S.P., Perreault, F., Costa, R.H., Popovic, R., Matias, W.G. (2013). Evaluation of toxicity and oxidative stress induced by copper oxide nanoparticles in the green alga *Chlamydomonas reinhardtii*. *Aquat. Toxicol.*, 142-143, 431-440.
- Metzler, D.M., Li, M., Erdem, A., Huang, C.P. (2011). Responses of algae to photocatalytic nano-TiO₂ particles with an emphasis on the effect of particle size. *Chemical Engineering Journal*, 170: 538-546.
- Miao, A.J., Zhang, X.Y., Luo, Z., Chen, C.S., Chin, W.C., Santschi, P.H. et al. (2010). Zinc oxide engineered nanoparticles: dissolution and toxicity to marine phytoplankton. *Environ Toxicol Chem.*, 29: 2814-22.
- Michael, R., Sambandam, B., Muthukumar, T., Umapathy, M. and Manoharan, P. (2014). Spectroscopic dimensions of silver nanoparticles and clusters in ZnO matrix and their role in bioinspired antifouling and photocatalysis. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 16(18): 8541.
- Miglietta, M.L., Rametta, G., Di Francia G., Manzo, S., Rocco, A., Carotenuto, R., et al. (2011). Characterization of nanoparticles in seawater for toxicity assessment

- towards aquatic organisms. *Lect. Notes Electr. Eng.*, 91: 425-9.
- Miller, R.J., Lenihan, H.S., Muller, E.B., Tseng, N., Hanna, S.K., Keller, A.A. (2010). Impact of metal oxide nanoparticles on marine phytoplankton. *Environ. Sci. Technol.*, 44: 7329-34.
- Navarro, E., Piccapietra, F., Wagner, B., Marconi, F., Kaegi, R., Odzak, N., Sigg, L., Behra, A. (2008). Toxicity of silver nanoparticles to *Chlamydomonas reinhardtii*. *Environ Sci Technol.*, 42: 8959-8964
- Oller, I., Malato, S., Sanchez-Perez, J.A. (2011). Combination of Advanced Oxidation Processes and Biological Treatments for Wastewater Decontamination-A. *Science of The Total Environment*, 409: 4141-4166.
- Peng, X., Palma, S., Fisher, N.S., Wong, S.S. (2011). Effect of morphology of ZnO nanostructures on their toxicity to marine algae. *Aquat Toxicol.*, 102: 186-96.
- Qi, K., Cheng, B., Yu, J. and Ho, W. (2017). Review on the improvement of the photocatalytic and antibacterial activities of ZnO. *Journal of Alloys and Compounds*, 727: 792-820.
- Ranjith, K.S., Castillo, R.B., Sillanpaa, M., Rajendra Kumar, R.T., (2018). Effective shell wall thickness 694 of vertically aligned ZnO-ZnS core-shell nanorod arrays on visible photocatalytic and photo 695 sensing properties. *Appl. Catal. B Environ.*, 237: 128-139. doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.03.099.
- Rice, S.A, Klemperer. (1957). Spectra of the alkali halides. II. The infrared spectra of the sodium and potassium halides, RbCl, and CsCl. *Journal Chemical Physics*, 27: 573.
- Saif, S., Tahir, A., Asim, T., Chen, Y. (2016). Comparison of Toxicity of Engineered and Plant Mediated CuO Nanoparticles towards *Daphnia magna*. *Nanomaterials*, 6(11): 205.
- Serrà, A., Zhang, Y., Sepúlveda, B., Gómez, E., Nogués, J., Michler, J., Philippe, L. (2019). Highly active ZnO-based biomimetic fern-like microleaves for photocatalytic water decontamination using 699 sunlight. *Appl. Catal. B Environ.*, 248: 129-146.
- Serrà, A., Zhang, Y., Sepúlveda, B., Gómez, E., Nogués, J., Michler, J., Philippe, L. (2019). Highly reduced ecotoxicity of ZnO-based micro/nanostructures on aquatic biota: Influence of architecture, chemical composition, fixation, and photocatalytic efficiency. *Water Research*. doi.org/10.1016/j.watres.2019.115210
- Setälä, O., Fleming-Lehtinen, V., Lehtiniemi, M. (2014). Ingestion and transfer of microplastics in the planktonic food web. *Environmental Pollution*, 185: 77-83.
- Shang, J., Chai, M., & Zhu, Y. (2003). Photocatalytic Degradation of Polystyrene Plastic under Fluorescent Light. *Environmental Science & Technology*, 37(19): 4494-4499.
- Singh, B. & Sharma, N. (2008). Mechanistic implications of plastic degradation. *Polym. Degrad. Stab.*, 93(3): 561-584.
- Subramanian, V., Wolf, E.E., Kamat, P.V. (2004). Catalysis with TiO₂/gold nanocomposites. Effect of metal particle size on the Fermi level equilibration. *Journal of the American Chemical Society*, 126(15): 4943-4950.
- Tahir, A., Taba, P., Samawi, M.F., Werorilangi, S. (2019). Microplastics in water, sediment and salts from traditional salt producing ponds. *Global Journal of Environmental Science and Management*, 5(4): 431-440
- Tang, D.G., Hung, C.C., Warnken, K.W., Santschi, P.H. (2000). The distribution of biogenic thiols in

- surface waters of Galveston Bay. *Limnol Oceanogr.*, 45: 1289-1297.
- Tang, D.G., Warnken, K.W., Santschi, P.H. (2002). Distribution and partitioning of trace metals (Cd, Cu, Ni, Pb, Zn) in Galveston Baywaters. *Mar. Chem.*, 78: 29-45.
- Thomas, R.T., Nair, V., Sandhyarani, N. (2013). TiO₂ nanoparticle assisted solid phase photocatalytic degradation of polythene film A mechanistic investigation. *Colloid Surf. A*, 422: 1-9.
- Van Cauwenberghe, L., Vanreusel, A., Mees, J., Janssen, C. R. (2013). Microplastic pollution in deep-sea sediments. *Environmental Pollution*, 182: 495-499.
- Vinoth, R., Babu, S.G., Ramachandran, R., Neppolian, B. (2017). Bismuth oxyiodide incorporated reduced graphene oxide nanocomposite material as an efficient photocatalyst for visible light assisted degradation of organic pollutants. *Appl. Surf. Sci.*, 418: 163-170.
- Wang, Y., Cheng, H., Hao, Y., Ma, J., Li, W., Cai, S. (1999). Photoelectrochemical properties of metal-ion-doped TiO₂ nanocrystalline electrodes. *Thin Solid Films*, 349(1-2): 120-125.
- Wong, S.W.Y., Leung, P.T.Y., Djurisić, A.B., Leung, K.M.Y. (2010). Toxicities of nano zinc oxide to five marine organisms: influences of aggregate size and ion solubility. *Anal Bioanal Chem.*, 396: 609-18.
- Wong, S.W.Y., Leung, P.T.Y., Djurišić, A.B., Leung, K.M.Y., (2010). Toxicities of nano zinc oxide to five marine organisms: Influences of aggregate size and ion solubility. *Anal. Bioanal. Chem.* 396: 609-618.
- Woodall, L.C., Sanchez-Vidal, A., Canals, M., Paterson, G.L.J., Coppock, R., Sleight, V., Calafat, A., Rogers, A. D., Narayanaswamy, B. E., Thompson, R. C. (2014). The deep sea is a major sink for microplastic debris. *R. Soc. Open Science*, 1: 140317.
- Yousif, E. and Haddad, R. (2013). Photodegradation and photostabilization of polymers, especially polystyrene: review. *SpringerPlus*, 2(1): 398.
- Yuan, F., Li, P., Qian, H. (2013). Photocatalytic degradation of polyethylene glycol by nano-titanium dioxide modified with ferric acetylacetonate. *Synth. React. Inorg. Met. Org. Chem.*, 43(3): 321-324.
- Zan, L., Fa, W., Wang, S. (2006). Novel photodegradable low-density polyethylene-TiO₂ nanocomposite film. *Environment Science Technology*, 5: 1681-1685.
- Zhao, X., Li, Z., Chen, Y., Shi, L., Zhu, Y. (2008). Enhancement of photocatalytic degradation of polyethylene plastic with CuPc modified TiO₂ photocatalyst under solar light irradiation. *Appl. Surf. Sci.*, 254(6): 1825-1829.
- Zhiyong, Y., Mielczarski, E., Mielczarski, J., Laub, B., Buffat, P., Klehm, Kiwi, J. (2007). Preparation, stabilization and characterization of TiO₂ on thin polyethylene films (LDPE) Photocatalytic applications. *Water Research*, 41(4): 862-874.
- Zhu, X.S., Wang, J.X., Zhang, X.Z., Chang, Y., Chen, Y.S. (2009). The impact of ZnO nanoparticle aggregates on the embryonic development of zebrafish (*Danio rerio*). *Nanotechnology*, 20: 1-9.