



UNIVERSITAS INDONESIA

SINTESIS DAN KARAKTERISTIK FOTOKATALIS Mn^{2+} – ZnO
BERBASIS ZEOLIT ALAM

SKRIPSI

Diajukan sebagai salah satu syarat untuk memperoleh gelar Sarjana Teknik

DENNIE WIDYA HUTOMO
0806331506

FAKULTAS TEKNIK
PROGRAM STUDI TEKNIK METALURGI DAN MATERIAL
DEPOK
JANUARI 2012

HALAMAN PERNYATAAN ORISINALITAS

Skripsi ini adalah hasil karya saya sendiri,
dan semua sumber baik yang dikutip maupun dirujuk
telah saya nyatakan dengan benar.

Nama : Dennie Widya Hutomo

NPM : 0806331506

Tanda Tangan : 

Tanggal : 24 Januari 2012

HALAMAN PENGESAHAN

Skripsi ini diajukan oleh

Nama : Dennie Widya Hutomo
NPM : 0806331506
Program Studi : Teknik Metalurgi dan Material
Judul Skripsi :

SINTESIS DAN KARAKTERISTIK FOTOKATALIS Mn^{2+} - ZnO BERBASIS ZEOLIT ALAM

Telah berhasil dipertahankan di hadapan Dewan Penguji dan diterima sebagai bagian persyaratan yang diperlukan untuk memperoleh gelar Sarjana Teknik pada Program Studi Teknik Metalurgi dan Material, Fakultas Teknik, Universitas Indonesia.

DEWAN PENGUJI

Pembimbing I : Prof. Dr. Ir. Anne Zulfia Syahril, M.Sc. (.....)

Pembimbing II : Prof. Dr. rer. nat. Rosari Saleh (.....)

Penguji 1 : Dr. Ir. Akhmad Herman Yuwono, M.Phil.Eng. (.....)

Penguji 2 : Dr. Nofrijon Sofyan, Ph.D (.....)

Ditetapkan di : Depok

Tanggal : 24 Januari 2012

KATA PENGANTAR

Puji syukur penulis panjatkan kehadirat Allah SWT karena dengan rahmat dan karunia-Nya penulis dapat menyelesaikan serangkaian kegiatan Tugas Akhir dimulai dari pelaksanaan kegiatan hingga penyusunan skripsi ini. Kegiatan skripsi ini ditujukan untuk memenuhi mata kuliah wajib Skripsi yang berlaku pada kurikulum Departemen Metalurgi dan Material Fakultas Teknik Universitas Indonesia (DMM FTUI), sebagai salah satu persyaratan kelulusan dalam meraih gelar Sarjana Teknik dari Universitas Indonesia.

Penulis menyadari bahwa tanpa bantuan dan dukungan dari berbagai pihak, rangkaian kegiatan tugas akhir ini tidak mungkin dapat diselesaikan dengan baik. Dalam kesempatan kali ini, penulis ingin mengucapkan terima kasih yang sebesar-besarnya kepada :

1. Prof. Dr. Ir. Anne Zulfia Syahrial, M.Sc. selaku dosen pembimbing skripsi yang telah banyak menyediakan waktu, tenaga dan pikirannya untuk mengarahkan saya dalam melaksanakan rangkaian kegiatan penelitian hingga penyusunan skripsi ini;
2. Prof. Dr. rer. nat. Rosari Saleh selaku dosen pembimbing lapangan yang telah menyediakan banyak waktu, tenaga, dan pikirannya dalam mendukung penelitian ini sekaligus membimbing, mengarahkan, dan memberikan ide-idenya untuk saya selama melakukan penelitian di lapangan;
3. Prof. Dr. –Ing. Ir. Bambang Suharno selaku Ketua Departemen yang turut memberi dukungan selama saya menjalani perkuliahan di DMM FTUI;
4. Seluruh Bapak-Ibu staf pengajar DMM FTUI yang telah memberikan banyak ilmu kepada penulis selama menjalani kegiatan perkuliahan;
5. Seluruh staf Laboratorium Puspitek – Serpong, Laboratorium Afiliasi Kimia – FMIPA UI dan *Center of Mineral Processing and Failure Analysis (CMPFA)* yang telah membantu penulis dalam melakukan karakterisasi XRD, UV-Vis, FTIR, dan EDX;

6. Kedua orang tua dan keluarga saya yang senantiasa memberikan pengertian, dukungan, dan motivasi kepada saya dalam menyelesaikan rangkaian tugas akhir;
7. Tri Silvia Ningsih dan Romaida Hutabarat sebagai sahabat dan rekan penelitian yang siap membantu dan menemani penulis dalam serangkaian proses penelitian;
8. Seluruh teman-teman penulis yang senantiasa memberikan bantuan dan semangat dalam melakukan penelitian hingga menyelesaikan penyusunan skripsi.

Akhir kata, saya berharap Allah Subhanahu Wa Ta'ala berkenan membalas semua kebaikan dari semua pihak yang telah membantu penulis dalam melaksanakan penelitian dan penulisan skripsi ini. Semoga skripsi ini membawa manfaat bagi pengembangan ilmu pengetahuan dan teknologi.

Depok, 16 Januari 2012

Penulis

**HALAMAN PERNYATAAN PERSETUJUAN PUBLIKASI
TUGAS AKHIR UNTUK KEPENTINGAN AKADEMIS**

Sebagai sivitas akademik Universitas Indonesia, saya yang bertanda tangan di bawah ini:

Nama : Dennie Widya Hutomo
NPM : 0806331506
Program Studi : Teknik Metalurgi dan Material
Departemen : Teknik Metalurgi dan Material
Fakultas : Teknik
Jenis Karya : Skripsi

Demi pengembangan ilmu pengetahuan, menyetujui untuk memberikan kepada Universitas Indonesia **Hak Bebas Royalti Noneksklusif (*Non-exclusive Royalty-Free Right*)** atas karya ilmiah saya yang berjudul:

**SINTESIS DAN KARAKTERISTIK FOTOKATALIS $Mn^{2+} - ZnO$
BERBASIS ZEOLIT ALAM**

beserta perangkat yang ada (jika diperlukan). Dengan Hak Bebas Royalti Noneksklusif ini Universitas Indonesia berhak menyimpan, mengalihmedia/formatkan, mengelola dalam bentuk pangkalan data (*database*), merawat, dan mempublikasikan tugas akhir saya selama tetap mencantumkan nama saya sebagai penulis/pencipta dan sebagai pemilik Hak Cipta.

Demikian pernyataan ini saya buat dengan sebenarnya.

Dibuat di : Depok
Pada tanggal : 16 Januari 2012

Yang menyatakan,



(Dennie Widya Hutomo)

ABSTRAK

Nama : Dennie Widya Hutomo
Program Studi : Teknik Metalurgi dan Material
Judul :

SINTESIS DAN KARAKTERISTIK FOTOKATALIS $Mn^{2+} - ZnO$ BERBASIS ZEOLIT ALAM

Fotokatalis $Mn^{2+} - ZnO$ berbasis zeolit alam disintesis untuk kepentingan peningkatan efisiensi fotokatalisis dari semikonduktor ZnO. Serbuk fotokatalis yang disintesis dengan menggunakan teknik presipitasi ini dikarakterisasi melalui serangkaian pengujian, seperti pengujian *X-Ray Diffraction* (XRD), pengujian *Energy Dispersive X-Ray* (EDX), pengujian *Fourier Transform Infra Red* (FTIR), dan pengujian *Ultraviolet Visible* (UV-Vis). Metil jingga sebagai media degradasi digunakan untuk mengestimasi aktivitas fotokatalisis dari sampel-sampel dengan melakukan perhitungan pada persentase degradasi dari media tersebut. Hasil penelitian menunjukkan bahwa ketiga komponen, yaitu ZnO, logam mangan, dan zeolit alam, terintegrasi satu sama lain. Ion Mn^{2+} memainkan peran penting pada fotokatalis ini dengan menurunkan nilai energi celah pita dari sampel-sampel tersebut. Kombinasi dari kedua komponen, yaitu zeolit alam dan penambahan ion Mn^{2+} yang tepat, akan meningkatkan aktivitas fotokatalisis dari fotokatalis tersebut.

Kata kunci:

Fotokatalis, ZnO, *doping* ion Mn^{2+} , zeolit alam, energi celah pita, aktivitas fotokatalisis.

ABSTRACT

Name : Dennie Widya Hutomo
Study Program : Metallurgy and Material Science Engineering
Title :

SYNTHESIS AND CHARACTERISTIC OF Mn^{2+} - ZnO PHOTOCATALYST ON NATURAL ZEOLITE BASED

Mn^{2+} - ZnO photocatalyst on natural zeolite based were synthesized for the sake of improvement in photocatalytic efficiency from ZnO semiconductor. The photocatalyst powder synthesized by using precipitation method were characterized by several testing, such as X-Ray Diffraction (XRD) testing, Energy Dispersive X-Ray (EDX) testing, Fourier Transform Infra Red (FTIR) testing, and Ultraviolet Visible (UV-Vis) testing. Methyl orange as degradation media was used to estimate the photocatalytic activity from the samples by calculating the degradation percentage of those media. The results showed that the three components, ZnO, natural zeolite, and Mn^{2+} ion, integrated to each other. The Mn^{2+} ion played an important role in these photocatalyst by decreasing the value of band gap energy from the samples. The combination of those two component, natural zeolite and an appropriate dosage of Mn^{2+} ion, will enhance the photocatalytic activity of those photocatalyst.

Keywords:

Photocatalyst, ZnO, doping Mn^{2+} ion, natural zeolite, band gap energy, photocatalytic activity.

DAFTAR ISI

HALAMAN JUDUL	i
HALAMAN PERNYATAAN ORISINALITAS	ii
HALAMAN PENGESAHAN	iii
KATA PENGANTAR	iv
HALAMAN PERSETUJUAN PUBLIKASI KARYA ILMIAH	vi
ABSTRAK	vii
ABSTRACT	viii
DAFTAR ISI	ix
DAFTAR TABEL	xi
DAFTAR GAMBAR	xii
DAFTAR SINGKATAN	xv
DAFTAR RUMUS	xvi
DAFTAR LAMPIRAN	xvii
BAB 1 PENDAHULUAN	1
1.1. Latar Belakang	1
1.2. Perumusan Masalah	2
1.3. Tujuan Penelitian	3
1.4. Batasan Masalah	3
1.5. Hipotesis	3
1.6. Sistematika Penulisan	4
BAB 2 DASAR TEORI	5
2.1. Fotokatalisis	5
2.2. Material Fotokatalis Semikonduktor Seng Oksida	7
2.3. <i>Doping</i> Logam Mangan	12
2.4. Zeolit Alam	14
2.5. Metode Presipitasi Material Fotokatalis $Mn_xZn_{(1-x)}O$ /zeolit alam.....	17

BAB 3 METODOLOGI PENELITIAN.....	20
3.1. Diagram Alir Eksperimen	20
3.2. Variasi Penelitian	21
3.3. Alat dan Bahan.....	21
3.4. Prosedur Penelitian	23
3.4.1. Proses Formulasi.....	24
3.4.2. Proses Pencampuran Reagen	25
3.4.3. Proses Pengadukan Campuran	26
3.4.4. Proses Pengendapan.....	26
3.4.5. Proses <i>Ageing</i>	27
3.4.6. Proses Pengeringan	28
3.5. Karakterisasi Sampel	28
3.5.1. Pengujian Difraksi Sinar X (XRD)	28
3.5.2. Pengujian <i>Energy Dispersive X-Ray</i> (EDX) Spektroskopi	30
3.5.3. Pengujian <i>Fourier Transform InfraRed</i> (FTIR) Spektroskopi.....	33
3.5.4. Pengujian Ultraviolet-Visible Spektroskopi	35
3.6. Pengujian Aktivitas Fotokatalisis.....	37
BAB 4 HASIL PENELITIAN DAN PEMBAHASAN	40
4.1. Sintesis Serbuk Fotokatalis $Mn_xZn_{(1-x)}O$ /zeolit alam	40
4.2. Karakterisasi Serbuk Fotokatalis $Mn_xZn_{(1-x)}O$ /zeolit alam.....	45
4.2.1. Analisis XRD dari Serbuk Fotokatalis $Mn_xZn_{(1-x)}O$ /zeolit alam	45
4.2.2. Analisis EDX dari Serbuk Fotokatalis $Mn_xZn_{(1-x)}O$ /zeolit alam	52
4.2.3. Analisis UV-Vis dari Serbuk Fotokatalis $Mn_xZn_{(1-x)}O$ /zeolit alam.....	55
4.2.4. Analisis FTIR dari Serbuk Fotokatalis $Mn_xZn_{(1-x)}O$ /zeolit alam.....	58
4.3. Analisis Aktivitas Fotokatalisis dari Material $Mn_xZn_{(1-x)}O$ /zeolit alam	62
BAB 5 KESIMPULAN	69
5.1. Kesimpulan	69
DAFTAR REFERENSI	70
LAMPIRAN.....	75

DAFTAR TABEL

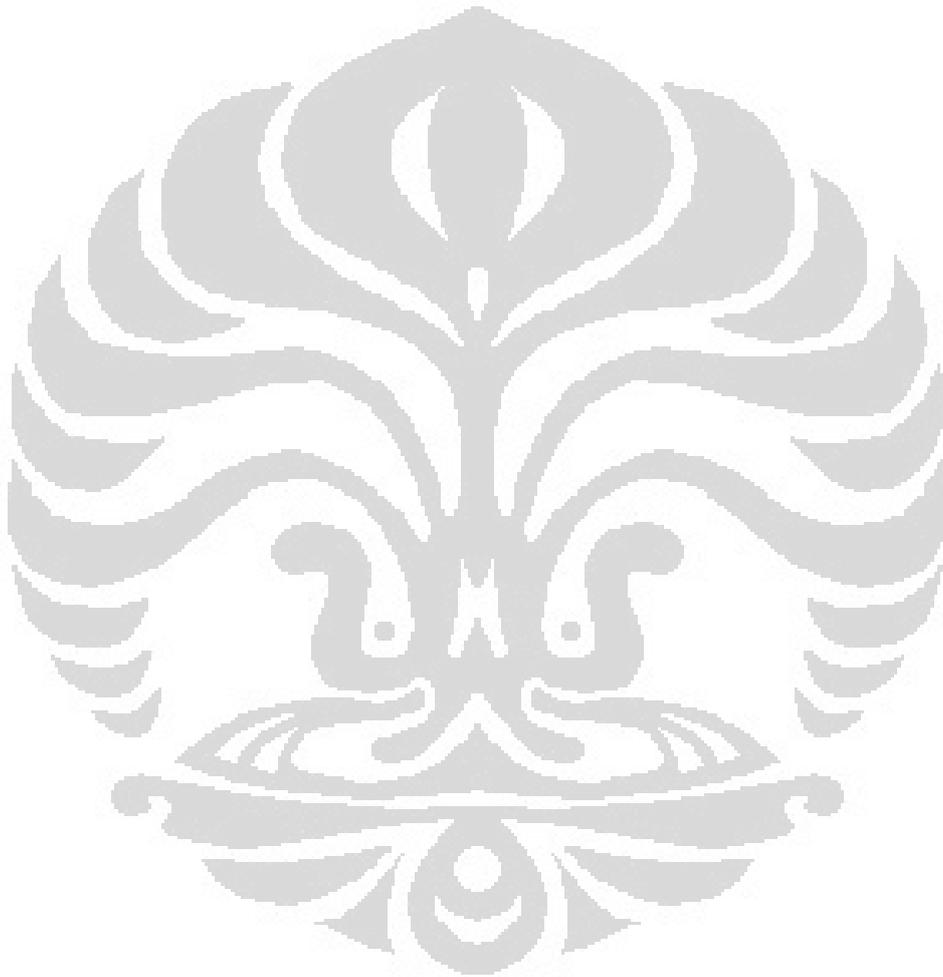
	Halaman
Tabel 2.1. Tabel nilai kekuatan oksidasi dari berbagai senyawa kimia....	6
Tabel 3.1. Simbol penyederhanaan penyebutan sampel.....	23
Tabel 3.2. Karakteristik energi sinar x untuk beberapa unsur.....	32
Tabel 3.3. Tabel nilai <i>wavenumber</i> (cm^{-1}) dari beberapa ikatan atom.....	35
Tabel 4.1. Tabel nilai 2θ dan arah bidang dari grafik hasil pengujian XRD sampel MZA 1.....	46
Tabel 4.2. Hasil kalkulasi nilai estimasi ukuran kristalit dari sampel	51
Tabel 4.3. Nilai estimasi energi celah pita beserta ukuran kristalit dari sampel.....	56

DAFTAR GAMBAR

	Halaman
Gambar 2.1. Skema sederhana eksitasi pada bahan semikonduktor.....	5
Gambar 2.2. Ilustrasi pengaruh penurunan ukuran pada material semikonduktor.....	8
Gambar 2.3. Mekanisme eksitasi elektron oleh material semikonduktor pada; (a). dipaparkan cahaya dengan energi sedikit diatas energi celah pita-nya, (b). tidak dipaparkan cahaya, dan (c) di bawah paparan sinar ultraviolet (UV).....	9
Gambar 2.4. Skema struktur kristal ZnO, <i>zincblende</i> (kiri) dan <i>wurzite</i> (kanan).....	10
Gambar 2.5. Spektrum cahaya tampak dan panjang gelombangnya (nm).....	11
Gambar 2.6. Skema sederhana <i>doping</i> pada material semikonduktor	12
Gambar 2.7. Tetrahedra alumina dan silikat (TO ₄) pada struktur zeolit (kiri) dan 3 dimensinya (kanan).....	15
Gambar 2.8. Zeolit alam <i>clinoptilollite</i>	16
Gambar 3.1. Diagram alir eksperimen.....	20
Gambar 3.2. Contoh grafik hasil pengujian XRD ZnO dengan struktur kristal <i>wurzite</i>	29
Gambar 3.3. Ilustrasi nilai FWHM.....	30
Gambar 3.4. Contoh hasil pengujian EDX pada material ZnO <i>doping</i> logam mangan.....	31

Gambar 3.5.	Diagram alir kerja sebuah FTIR.....	33
Gambar 3.6.	Contoh grafik hasil pengujian FTIR	34
Gambar 3.7.	Rentang pengujian UV-Vis Spektroskopi.....	36
Gambar 3.8.	Skema susunan alat dan bahan pengujian aktivitas fotokatalisis.....	38
Gambar 4.1.	Pencampuran prekursor dengan <i>ultrasonic cleaner</i>	41
Gambar 4.2.	Proses pengadukan dengan <i>magnetic stirrer</i>	42
Gambar 4.3.	Endapan keabuan hasil proses presipitasi.....	43
Gambar 4.4.	Grafik hasil pengujian XRD untuk sampel MZA 1.....	45
Gambar 4.5.	Grafik perbandingan hasil pengujian XRD sampel MZA 0, 1, 3, 5, dan 7.....	47
Gambar 4.6.	Grafik hasil pengujian XRD untuk sampel zeolit alam.....	49
Gambar 4.7.	Grafik hasil pengujian EDX untuk sampel zeolit alam.....	52
Gambar 4.8.	Grafik perbandingan hasil pengujian EDX untuk sampel (a). ZN dan (b). MZA 0.....	53
Gambar 4.9.	Grafik perbandingan hasil pengujian EDX pada sampel MZA 0, 1, 3, 5, dan 7.....	54
Gambar 4.10.	Skema eksitasi elektron pada sampel yang di- <i>doping</i> logam mangan.....	57
Gambar 4.11.	Perbandingan grafik FTIR untuk sampel zeolit alam , MZA 0, dan MZA 1.....	59
Gambar 4.12.	Perbandingan grafik hasil pengujian FTIR untuk sampel ZN, MZA 1, dan MZA 0.....	60
Gambar 4.13.	Grafik FTIR untuk sampel MZA 1; (a). grafik secara keseluruhan, (b). rentang 399-1403cm ⁻¹	61

Gambar 4.14. Skema sederhana aktivitas material fotokatalis dengan adanya zeolit alam.....	64
Gambar 4.15. Grafik hubungan %P terhadap lama penyinaran untuk sampel MZA 0, Zn, dan TI.....	65
Gambar 4.16. Grafik hasil pengujian aktivitas fotokatalisis untuk semua sampel.....	67



DAFTAR SINGKATAN

CdS	<i>Cadmium Sulfide</i>
CO ₂	<i>Carbon Dioxide</i>
EDX	<i>Energy Dispersive X-ray</i>
E _g	<i>Band-gap energy</i>
eV	<i>electron Volt</i>
FTIR	<i>Fourier Transform Infra Red</i>
FWHM	<i>Full Width Half Maximum</i>
gol.	<i>golongan</i>
H ₂ O	<i>Hydrogen Oxide</i>
ICDD	<i>International Center for Diffraction Data</i>
KBr	<i>Kalium Bromide</i>
meV	<i>mielelectron Volt</i>
ml	<i>mililiter</i>
NaOH	<i>Natrium Hydroxide</i>
nm	<i>nanometer</i>
TiO ₂	<i>Titanium Oxide</i>
UV	<i>Ultra Violet</i>
UV-Vis	<i>Ultra Violet-Visible</i>
XRD	<i>X-Ray Diffraction</i>
ZnO	<i>Zinc Oxide</i>

DAFTAR RUMUS

	Halaman
(2.1) Reaksi pada semikonduktor yang mendapat energi foton.....	7
(2.2) Reaksi antara elektron (e^-) pada pita konduksi dengan molekul O_2 sekitar.....	7
(2.3) Reaksi antara <i>hole</i> (h^+) pada pita valensi dengan OH^- sekitar.....	7
(2.4) Reaksi OH radikal dengan senyawa organik.....	7
(3.1) Stoikiometri untuk sintesis sampel MZA 0.....	24
(3.2) Stoikiometri untuk sintesis sampel MZA 0, 1, 3, 5, dan 7.....	24
(3.3) Persamaan Scherrer.....	30
(3.4) Persamaan untuk mengestimasi nilai energi celah pita dengan teknik Kubelka-Munk.....	36
(3.5) Reaksi degradasi fotokatalisis pada metil jingga oleh OH radikal bersama <i>by product</i> -nya.....	37
(3.6) Rumus perhitungan persentase degradasi fotokatalisis dari metil jingga.....	39
(4.1) Eleminasi pelebaran instrumen.....	50
(4.2) Turunan Persamaan Scherrer.....	50
(4.3) Rumus perhitungan persentase degradasi fotokatalisis dari metil jingga.....	63

DAFTAR LAMPIRAN

	Halaman
Lampiran 1 Hasil Pengujian XRD.....	75
Lampiran 2 Pengolahan Data Estimasi Besar Kristalit Sampel.....	79
Lampiran 3 Hasil Pengujian EDX.....	85
Lampiran 4 Hasil Pengujian UV-Vis.....	90
Lampiran 5 Pengolahan Data Estimasi Nilai Energi Celah Pita Sampel.....	93
Lampiran 6 Hasil Pengujian FTIR.....	98
Lampiran 7 Perhitungan Nilai Aktivitas Fotokatalisis Sampel terhadap Metil Jingga.....	100

BAB 1

PENDAHULUAN

1.1. Latar Belakang

Industri merupakan salah satu pilar penopang perekonomian di Indonesia. Pengembangan industri adalah satu hal yang sangat diharapkan oleh setiap negara. Selain berfungsi sebagai sumber pemasukan kas negara, industri juga diharapkan dapat menyerap sumber daya manusia di Indonesia sehingga terjadi peningkatan taraf kehidupan masyarakat Indonesia itu sendiri. Namun, berkembangnya perindustrian di Indonesia tak luput dari dampak-dampak negatif. Salah satu dampak negatif tersebut yang menjadi hal yang patut untuk dicermati adalah adanya limbah yang dapat mencemari lingkungan sekitar.

Limbah industri dapat berbentuk cair, padat, dan gas. Limbah cair dapat berupa senyawa organik, seperti pigmen, zat pewarna, dan pelarut organik yang digunakan pada proses produksi industri tekstil akan sangat berbahaya ketika terkandung dalam limbah cair dan tercemar ke lingkungan. Zat warna tekstil memiliki sifat *non biodegradable*. Zat warna tekstil umumnya dibuat dari senyawa azo dan turunannya yang merupakan gugus benzena. Diketahui bahwa gugus benzena sangat sulit didegradasi, walaupun dimungkinkan akan membutuhkan waktu yang lama. Senyawa azo bila terlalu lama berada di lingkungan, akan menjadi sumber penyakit karena sifatnya karsinogen dan mutagenik. Karena itu perlu dicari alternatif efektif untuk menguraikan limbah tersebut.^[1]

Proses adsorpsi hingga saat ini masih menjadi metode pilihan untuk melakukan pengolahan limbah. Namun, proses ini hanyalah proses penyerapan limbah cair ke permukaan adsorben, sehingga adsorben tersebut perlu diregenerasi kembali ketika sudah jenuh. Dan perlu diketahui bahwa polutan organik yang telah diadsorpsi tersebut tetaplah berbahaya, karena tidak adanya proses degradasi menjadi senyawa lain yang sifatnya lebih ramah lingkungan. Salah satu teknologi yang sedang dikembangkan untuk mendegradasi berbagai limbah cair industri adalah proses fotokatalisis.^[1]

Proses fotokatalisis memanfaatkan sifat bahan-bahan semikonduktor yang memiliki sifat diantara isolator dan konduktor. Adanya energi foton yang sesuai dari cahaya matahari akan menyebabkan terbentuknya pasangan elektron-hole pada katalis semikonduktor tersebut.^[2] Adanya interaksi dengan molekul oksigen dan air akan menciptakan oksidator kuat. Oksidator kuat inilah yang akan mendegradasi senyawa-senyawa organik yang berbahaya menjadi senyawa yang sifatnya lebih ramah lingkungan seperti H₂O dan CO₂, serta lebih hemat dalam pemakaian bahan kimia beserta energinya.^[2]

Salah satu semikonduktor yang dikembangkan untuk material fotokatalis adalah seng oksida, ZnO. Semikonduktor ini memiliki keunggulan, salah satunya yaitu *direct bandgap*. Banyak penelitian yang dilakukan untuk mengembangkan semikonduktor ini sebagai material fotokatalis, seperti melakukan rekayasa melalui teknik *doping* dan juga penambahan absorben zeolit alam. Untuk itu, dalam penelitian ini akan dilakukan sintesis material fotokatalis ZnO *doping* ion logam mangan (*manganese ion*, Mn²⁺) dengan penambahan zeolit alam. Dengan adanya variabel konsentrasi ion logam dan penambahan zeolit alam tersebut, akan dilihat bagaimana aktivitas fotokatalisis dari material tersebut terhadap media degradasi berupa senyawa metil jingga.

1.2. Perumusan Masalah

Penelitian ini difokuskan pada sintesis untuk mendapatkan material fotokatalis ZnO *doping* ion logam mangan (*manganese ion*, Mn²⁺) dengan penambahan zeolit alam dengan menggunakan metode kimiawi basah berupa presipitasi. Dalam penelitian ini akan dilihat keberhasilan dalam melakukan sintesis tersebut dengan serangkaian pembuktian berdasarkan hasil-hasil pengujian struktur kristal dan komposisi kimiawi suatu material. Penelitian ini juga bertujuan untuk mengetahui pengaruh dari penambahan zeolit alam terhadap aktivitas fotokatalisis dari ZnO *doping* ion Mn²⁺. Secara terkhusus dengan adanya variabel dari konsentrasi ion logam, akan diamati juga pengaruh dari perbedaan konsentrasi ion logam terhadap aktivitas fotokatalisis dari material fotokatalis ZnO *doping* ion Mn²⁺ dengan penambahan zeolit alam tersebut.

1.3. Tujuan Penelitian

Tujuan dari penelitian ini adalah untuk:

- a. Melakukan sintesis dan karakterisasi material fotokatalis ZnO *doping* ion logam Mn^{2+} dengan penambahan zeolit alam dengan teknik presipitasi.
- b. Mempelajari pengaruh penambahan zeolit alam pada material fotokatalis ZnO *doping* ion Mn^{2+} dengan penambahan zeolit alam pada aktivitas fotokatalisisnya.
- c. Menganalisis pengaruh dari konsentrasi ion logam pada material fotokatalis ZnO *doping* ion Mn^{2+} dengan penambahan zeolit alam pada aktivitas fotokatalisisnya.

1.4. Batasan Masalah

Ruang lingkup penelitian ini meliputi sintesis material fotokatalis ZnO *doping* ion mangan (*manganese ion*, Mn^{2+}) dengan penambahan zeolit alam dengan menggunakan reagen zinc-sulfat-heptahidrat ($ZnSO_4 \cdot 7H_2O$), mangan-sulfat-monohidrat ($MnSO_4 \cdot H_2O$), dan serbuk zeolit alam di dalam pelarut aquades yang direaksikan dengan reaktan NaOH dengan pelarut yang sama. Proses sintesis ini menggunakan metode kimiawi basah berupa presipitasi dimana campuran akan diendapkan selama beberapa waktu dan melalui proses *ageing*. Setelah didapatkan material fotokatalis dari prekursor tersebut, dilakukan investigasi mengenai aktivitas fotokatalisis dengan menggunakan media metil jingga (*methyl orange*) di bawah pencahayaan sinar UV (*ultraviolet*). Karakterisasi dari material fotokatalis yang dihasilkan tersebut dilakukan dengan pengujian sinar-x (XRD/*X-Ray Diffraction*), *Energy Dispersive X-ray* (EDX) Spektrokopi, Ultra Violet-Visible Spektroskopi (*UV-Vis Spectroscopy*), dan *Fourier Transform InfraRed* (FTIR) Spektroskopi.

1.5. Hipotesis

Material fotokatalis $Mn_xZn_{(1-x)}O$ /zeolit alam dapat disintesis dengan menggunakan metode kimiawi basah, yaitu berupa teknik presipitasi, pada skala laboratorium. Adanya rekayasa, berupa penambahan *doping* logam mangan dan zeolit alam, yang dilakukan pada material dasar semikonduktor, yaitu seng oksida,

akan meningkatkan aktivitas fotokatalisis dari material tersebut di bawah pencahayaan sinar ultraviolet.

1.6. Sistematika Penulisan

Sistematika penulisan yang digunakan pada karya tulis ini adalah sebagai berikut.

BAB 1 : PENDAHULUAN

Menjelaskan tentang latar belakang, rumusan masalah, tujuan penelitian, batasan masalah, dan sistematika penulisan.

BAB 2 : DASAR TEORI

Menjelaskan tentang proses fotokatalisis pada material semikonduktor dan kaitannya dengan degradasi polutan (metil jingga), material fotokatalis semikonduktor ZnO dan karakter umumnya, *doping* ion logam mangan berkaitan dengan aktivitas fotokatalisis, karakteristik dan penggunaan zeolit alam dalam suatu bahan fotokatalis, dan metode sintesis kimiawi basah presipitasi kaitannya dengan material fotokatalis.

BAB 3 : METODOLOGI PENELITIAN

Menjelaskan tentang diagram alir penelitian, parameter penelitian, peralatan penelitian, bahan penelitian, dan prosedur penelitian.

BAB 4 : HASIL PENELITIAN DAN PEMBAHASAN

Menjelaskan tentang hasil yang didapat selama penelitian dan menganalisanya, terdiri dari hasil XRD untuk mengetahui struktur kristal yang terbentuk dan ukuran kristalit dari material fotokatalis, hasil EDX Spektroskopi untuk mengetahui komposisi kimia penyusun material fotokatalis sampel, hasil UV-Vis Spektroskopi untuk mengetahui besar energi celah pita, hasil FTIR Spektroskopi untuk mengetahui ikatan-ikatan penyusun suatu bahan, dan hasil pengujian aktivitas fotokatalisis sampel di bawah penyinaran lampu UV untuk mengetahui aktivitas fotokatalisis dari sampel material fotokatalis tersebut.

BAB 5 : KESIMPULAN

Menjelaskan mengenai kesimpulan yang didapat pada penelitian ini.

BAB 2

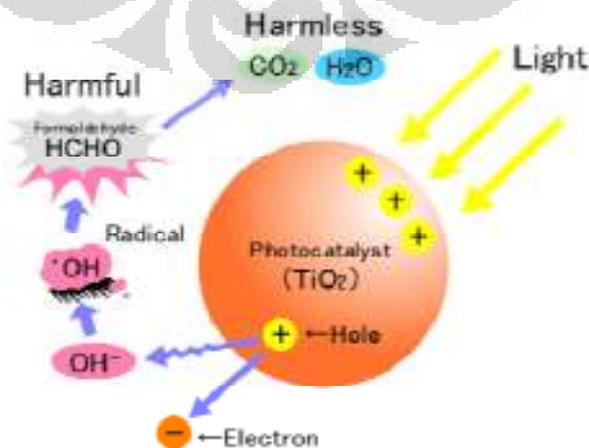
DASAR TEORI

2.1. Fotokatalisis

Fotokatalisis bukanlah sesuatu yang baru bagi kehidupan manusia. Fotokatalisis ini telah ditemukan sejak tahun 1900-an, dan mulai menjadi perhatian setelah adanya publikasi dari Akira Fujishima di majalah *Nature* 1972. Ia melaporkan pemecahan air menjadi oksigen dan hidrogen menggunakan kristal tunggal TiO_2 dengan media sinar UV berenergi rendah^[3]. Fotokatalisis, secara umum didefinisikan sebagai suatu reaksi kimia yang dibantu oleh adanya material katalis padat yang diaktivasi oleh adanya energi foton dari cahaya matahari. Adanya pencahayaan sinar UV dengan panjang gelombang kurang dari 405 nm ($\lambda < 405 \text{ nm}$), material semikonduktor oksida, seperti TiO_2 dan ZnO , akan teraktivasi dan memiliki kemampuan untuk mendegradasi senyawa-senyawa organik.

Fotokatalisis dimulai dengan terbentuknya pasangan *elektron-hole* (e^- dan h^+) akibat adanya eksitasi dari pita valensi menuju pita konduksi. Eksitasi ini terjadi akibat adanya energi foton dari cahaya matahari. Eksitasi akan terjadi ketika panjang gelombang dari cahaya matahari tersebut sama atau melebihi dari energi celah pita yang dimiliki oleh material katalis tersebut. Penyinaran permukaan material yang bersifat semikonduktor, dalam hal ini TiO_2 dan ZnO , akan menghasilkan pasangan elektron dan *hole* positif pada permukaannya.

Hal ini seperti yang terlihat pada Gambar 2.1 di bawah ini, yaitu skema sederhana terjadinya eksitasi elektron pada material semikonduktor TiO_2 .



Gambar 2. 1. Skema sederhana eksitasi yang terjadi pada bahan semikonduktor^[2]

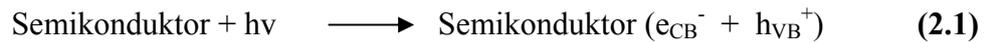
Jika suatu semikonduktor dikenai cahaya dengan energi ($h\nu$) yang sesuai, maka elektron (e^-) pada pita valensi akan berpindah menuju pita konduksi, dan meninggalkan lubang positif ($hole/h^+$) pada pita valensi. Sebagian besar pasangan *elektron-hole* (e^- dan h^+) akan rekombinasi kembali, baik dipermukaan ataupun di dalam *bulk* partikel. Namun, sebagian lain dari pasangan e^- dan h^+ dapat bertahan sampai permukaan semikonduktor dan pada akhirnya h^+ dapat menginisiasi reaksi oksidasi dan dilain pihak e^- akan menginisiasi reaksi reduksi zat kimia yang ada disekitar permukaan semikonduktor.

Reaksi oksidasi pada permukaan semikonduktor dapat berlangsung melalui donor elektron dari substrat ke h^+ . Reaksi oksidasi yang terjadi akan mengakibatkan terbentuknya gugus hidroksil radikal. Hidroksil radikal tersebut memiliki sifat oksidator kuat. Berikut ini adalah Tabel 2.1 yang memuat kekuatan oksidasi dari berbagai macam senyawa kimia dalam bentuk potensial oksidasinya.

Tabel 2. 1. Tabel nilai kekuatan oksidasi dari berbagai senyawa kimia^[4]

<i>Compound</i>	<i>Oxidation Potential (Volts)</i>	<i>Relative Oxidizing Power (Cl₂ = 1,0)</i>
<i>Hydroxyl radical</i>	2,8	2,1
<i>Sulfate radical</i>	2,6	1,9
<i>Ozone</i>	2,1	1,5
<i>Hydrogen Peroxide</i>	1,8	1,3
<i>Permanganate</i>	1,7	1,2
<i>Chlorine Dioxide</i>	1,5	1,1
<i>Chlorine</i>	1,4	1,0
<i>Oxygen</i>	1,2	0,90
<i>Bromine</i>	1,1	0,80
<i>Iodine</i>	0,76	0,54

Dari Tabel 2.1 terlihat bahwa hidroksil radikal memiliki potensial redoks sebesar 2,8 Volt. Potensial sebesar ini cukup kuat untuk mengoksidasi sebagian besar zat organik menjadi air, asam mineral, dan karbon dioksida.^[5] Persamaan 2.1-2.4 berikut ini memberikan gambaran akan reaksi kimia yang terjadi pada fotokatalisis suatu semikonduktor.^[2]



Dengan menggunakan media air, material fotokatalis dapat mengoksidasi senyawa-senyawa organik menjadi karbon dioksida dan air. Proses tersebut dapat dimanfaatkan dalam pengolahan air dari pencemaran polutan organik dan juga polutan anorganik menjadi senyawa-senyawa yang sifatnya lebih ramah lingkungan. Sehingga, industri-industri yang memiliki limbah cair sebagai *by product* dari proses produksinya dapat memanfaatkan proses fotokatalisis ini untuk mengolah polutan-polutan yang terkandung di dalam limbah tersebut menjadi senyawa-senyawa yang tidak berbahaya dan ramah lingkungan.

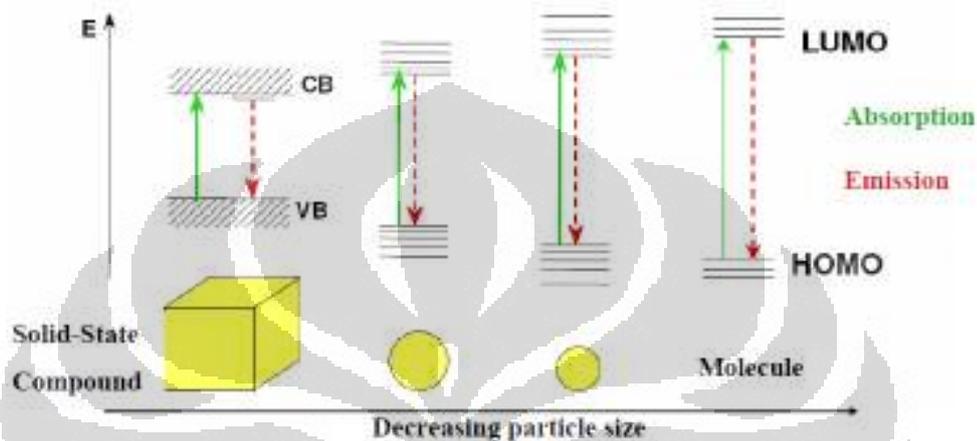
2.2. Material Fotokatalis Semikonduktor Seng Oksida

Beberapa tahun belakangan ini, bahan semikonduktor menjadi perhatian banyak mata di dunia. Hal itu terjadi karena sifatnya yang dapat direkayasa dan dimanfaatkan untuk berbagai kebutuhan. Salah satunya adalah pemanfaatannya sebagai material fotokatalis untuk degradasi polutan organik pada limbah-limbah cair industri. Proses fotokatalisis pada semikonduktor terjadi apabila energi foton cahaya yang diberikan sama atau lebih dari energi celah pita (*bandgap*) material tersebut.

Semikonduktor itu sendiri adalah bahan yang memiliki konduktivitas berada diantara insulator dan konduktor. Pada semikonduktor ini dikenal istilah pita valensi dan pita konduksi. Pita valensi merupakan pita yang terbentuk dari orbital molekul yang berikatan (*bonding*), sedangkan pita konduksi merupakan pita yang terbentuk dari molekul yang tidak berikatan (*non-bonding*). Pita konduksi dan pita valensi ini memegang peranan penting dalam material semikonduktor. Jarak antara pita konduksi dan pita valensi ini dinamakan celah pita (*bandgap*). Energi celah pita adalah energi minimum yang dibutuhkan untuk terjadinya eksitasi elektron dari pita valensi menuju pita konduksi. Semakin besar lebar celah pita

dalam material semikonduktor maka akan semakin besar energi yang dibutuhkan untuk terjadinya eksitasi. Hal tersebut berakibat pada semakin sulitnya untuk terjadi eksitasi.

Gambar 2.2 di bawah ini menunjukkan adanya pengaruh lebar celah pita terhadap eksitasi elektron pada material semikonduktor.



Gambar 2. 2. Ilustrasi pengaruh penurunan ukuran pada material semikonduktor^[6]

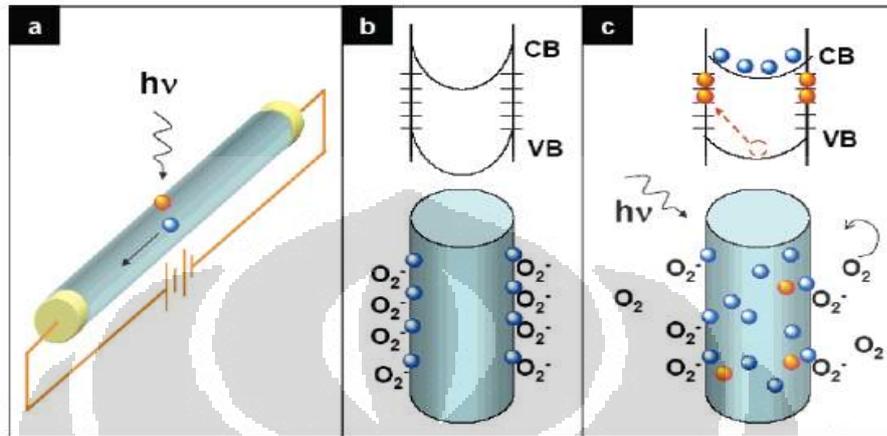
Pada Gambar 2.2 tersebut, terlihat bahwa semakin besar lebar celah pita pada semikonduktor menyebabkan semakin sulit elektron tereksitasi karena energi yang dibutuhkan akan semakin besar.

Besarnya energi celah pita ini dapat diukur dengan menggunakan panjang gelombang cahaya yang dapat mengeksitasi elektron. Semikonduktor yang memiliki celah pita cukup lebar, elektron pada pita valensi tidak bisa tereksitasi menuju pita konduksi. Namun dengan adanya energi dari luar berupa energi foton, maka elektron dari pita valensi akan tereksitasi ke pita konduksi dan terbentuk *hole* (h^+) pada pita valensi. Ada beberapa faktor yang dapat mempengaruhi reaksi fotokatalisis pada semikonduktor menyangkut struktur pita yang dimilikinya^[7], yaitu :

1. Energi celah pita (*bandgap energi*)
2. Pita Konduksi (titik/posisi terbawah)
3. Pita Valensi (titik/posisi teratas)

Eksitasi diharapkan terjadi dengan tingkat energi yang minimum. Eksitasi dengan energi paling minimum terjadi ketika elektron yang berada pada posisi

teratas dekat dengan sisi pita valensi menuju posisi terbawah dekat dengan sisi pita konduksi. Hal inilah yang menjadi kunci pengembangan material fotokatalis. Gambar 2.3 di bawah ini menunjukkan perbandingan material fotokatalis semikonduktor pada kondisi penyinaran yang berbeda.

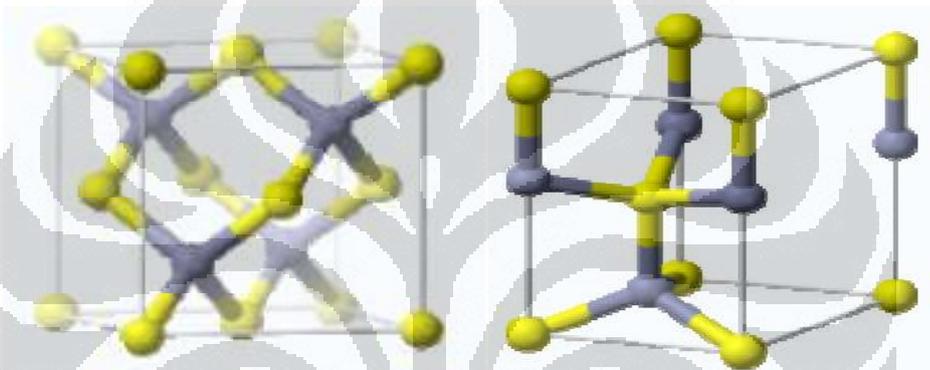


Gambar 2.3. Mekanisme eksitasi elektron oleh material semikonduktor pada; (a). dipaparkan cahaya dengan energi sedikit di atas energi celah pita-nya, (b). tidak dipaparkan cahaya, dan (c) di bawah paparan sinar ultraviolet (UV)^[9]

Gambar 2.3 tersebut memberikan dasar bahwa eksitasi terjadi ketika material semikonduktor diberi paparan cahaya dengan energi foton minimal yang setara dengan energi celah pita dari material tersebut.

Material semikonduktor yang banyak dikembangkan adalah senyawa oksida dan sulfida seperti TiO_2 , ZnO , dan CdS . Namun, material yang paling banyak dikembangkan sebagai fotokatalis adalah titanium oksida (*titanium oxide*, TiO_2). Oksida Ti dilaporkan memiliki beberapa keunggulan seperti aktivitas yang cukup besar dan efektif selain murah dan non toksik akibat sifatnya yang *inert*. Namun demikian, saat ini seng oksida dipertimbangkan sebagai alternatif pengganti TiO_2 karena beberapa kelebihan yang dimilikinya, antara lain posisi pita valensi yang tepat berada di bawah pita konduksi (*direct band gap*) sehingga memungkinkan eksitasi elektron yang lebih cepat pada saat absorpsi energi foton di bawah penyinaran cahaya matahari dibandingkan dengan TiO_2 yang memiliki karakteristik sebagai *indirect band gap semiconductor*. Selain itu, ZnO dapat difabrikasi melalui berbagai teknik sintesis yang sederhana dan proses pembuatannya tidak membutuhkan energi yang besar.

Material ZnO ruah memiliki energi celah pita (*band gap energi*) sebesar 3.07 eV serta emisi ultraviolet yang kuat karena tingginya energi ikatan elektron sebesar 60 meV pada temperatur ruang yang hampir 2,4 kali lebih tinggi dibandingkan galium nitrida (25 meV).^[9] Senyawa ZnO ini umumnya berbentuk serbuk putih, hampir tidak larut dalam air tetapi larut dalam asam dan basa. ZnO berada dalam kerak bumi dalam bentuk mineral *zincite*. Struktur kristal ZnO terdiri dari 3 bentuk, yaitu: *hexagonal wurtzite*, *cubic zincblende*, dan *cubic rocksalt* (jarang ditemui). Berikut adalah skema yang menunjukkan struktur kristal ZnO *wurtzite* dan *zincblende*.



Gambar 2. 4. Skema struktur kristal ZnO, *zincblende* (kiri) dan *wurtzite* (kanan)^[10]

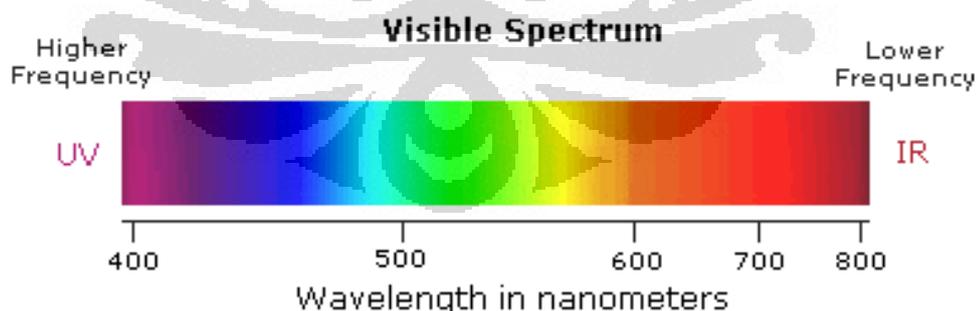
Gambar 2.4 di atas adalah skema yang menunjukkan susunan atom pada struktur kristal ZnO *zincblende* dan *wurtzite*. Struktur *wurtzite* lebih stabil pada suhu kamar dan dengan demikian paling umum ditemui pada kondisi sekitarnya.

ZnO itu sendiri dapat disintesis dengan berbagai metode yang sederhana dalam skala laboratorium, seperti metode presipitasi. Selain itu, material semikonduktor ini mempunyai beberapa karakteristik lain yang menguntungkan, yaitu sifat mampu tembus yang baik, mobilitas elektron yang tinggi, *bandgap* (celah pita) yang lebar, dan tahan pada temperatur yang cukup tinggi.^[7] Nilai energi celah pita ini menyebabkan ZnO mampu menyerap energi foton dari matahari dengan jumlah yang banyak. Nilai energi celah pita tersebut juga berhubungan dengan rentang cahaya yang dapat diserap oleh material semikonduktor untuk fotokatalisis pengolahan limbah. Hal ini jelas lebih menguntungkan daripada material konvensional yang digunakan sebagai material dasar fotokatalisis pengolahan limbah. Dimana dengan penggunaan material

fotokatalis hanya membutuhkan paparan cahaya matahari yang relatif rendah untuk menghasilkan *elektron* dan *hole* dan mengaktifkan fungsinya untuk mendegradasi polutan-polutan organik.

Terdapat hubungan antara nilai energi celah pita dengan panjang gelombang penyinaran, dimana semakin besar energi celah pita dari suatu senyawa atau unsur maka semakin sulit elektron untuk dapat tereksitasi dan semakin berkurang efek fotokatalisis yang akan diberikan. Hubungan ini dapat terlihat pada persamaan besar energi celah pita dimana nilainya saling berbanding terbalik. Besarnya energi celah pita ini dapat diukur dengan menggunakan panjang gelombang cahaya yang dapat mengeksitasi elektron. Pada semikonduktor yang memiliki celah pita cukup lebar, elektron pada pita valensi tidak bisa tereksitasi menuju pita konduksi, akan tetapi jika diberikan suatu energi dari luar yang berupa energi foton, maka elektron dari pita valensi akan tereksitasi ke pita konduksi dan terbentuk lubang pada pita valensi sehingga terbentuk *elektron* dan *hole*.

Hal ini berkaitan dengan nilai energi celah pita dari ZnO, dimana membutuhkan panjang gelombang yang cukup rendah. Hal ini menjadi suatu tantangan dimana dengan nilai energi celah pita tersebut, panjang gelombang yang dibutuhkan berada pada rentang cahaya UV (<388 nm). Gambar 2.5 di bawah ini memberikan gambaran rentang panjang gelombang untuk cahaya tampak, yaitu berada pada rentang $\approx 400\text{-}800$ nm.



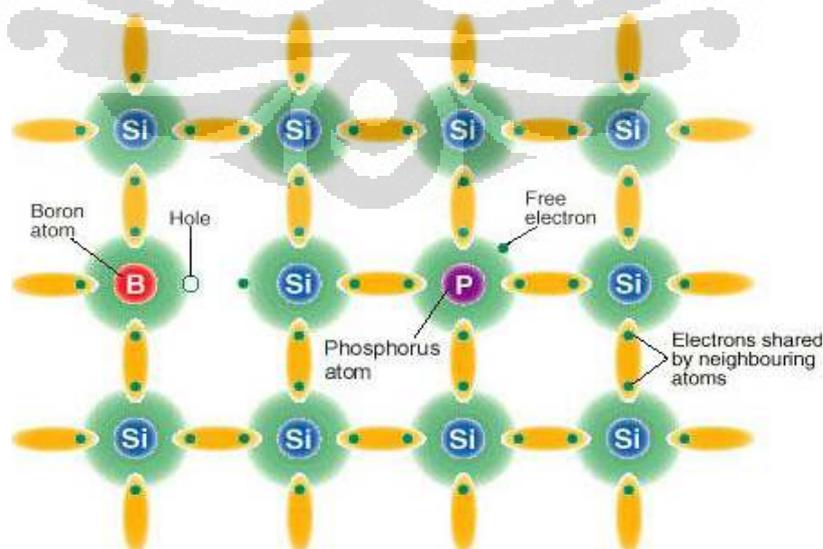
Gambar 2. 5. Spektrum cahaya tampak dan panjang gelombangnya (nm)^[11]

Dalam cahaya matahari, hanya terdapat 4-6% cahaya UV sedangkan 46% adalah cahaya tampak. Terlihat bahwa tanpa adanya rekayasa pada material ZnO tersebut, efek fotokatalisis dirasa kurang efisien apabila diaplikasikan di bawah pencahayaan sinar matahari tersebut.

2.3. Doping Logam Mangan

Beberapa tahun belakangan ini, perhatian mulai terfokus pada material semikonduktor yang memiliki celah pita yang lebar karena aplikasinya yang terbilang cukup banyak. Salah satu yang terbilang cukup penting adalah material ZnO. Tantangan penggunaan material seng oksida sebagai material fotokatalis adalah bagaimana melakukan rekayasa terhadap energi celah pitanya sehingga dapat digunakan lebih efisien di bawah pencahayaan sinar matahari. Material ZnO memiliki kelemahan dalam skala nanometer, seperti energi celah pita (E_g) yang terbilang cukup tinggi, yaitu 3,37 eV. Hal ini menyebabkan panjang gelombang yang dibutuhkan untuk terjadinya eksitasi rendah, yaitu kurang dari 388 nm, yang berada pada rentang *ultraviolet* (UV). Hal ini menjadi masalah karena 46% energi cahaya matahari berada dalam bentuk cahaya tampak dan hanya 4-6% dalam bentuk UV. Salah satu teknik yang digunakan untuk mewujudkan hal tersebut adalah menambah sejumlah kecil ketidakmurnian, yang disebut *doping*, ke dalam material ZnO tersebut. Ketidakmurnian ini disebut *dopant*.

Doping secara sederhana didefinisikan sebagai menyisipkan sesuatu sebagai sebuah *impurities* ke dalam struktur kristal dari *base* material semikonduktor. Penyusupan ini dilakukan dengan tujuan meningkatkan unjuk kerja dari semikonduktor tersebut, dimana tidak dapat dicapai ketika semikonduktor tersebut berdiri sendiri. Gambar 2.6 di bawah ini menunjukkan skema dari mekanisme *doping* pada suatu material semikonduktor.



Gambar 2. 6. Skema sederhana *doping* pada material semikonduktor^[10]

Seperti yang terlihat pada Gambar 2.6 tersebut, bahwa adanya *dopant* yang diberikan pada suatu semikonduktor akan mempengaruhi keelektronegatifan dari semikonduktor tersebut, apakah bersifat positif ataupun negatif. Jenis *dopant* yang dapat digunakan pada contoh Gambar 2.6 antara lain fosfor (P, gol. VA) dan boron (B, gol. IIIA).

Pada Gambar 2.6 tersebut, fosfor yang mempunyai diameter atom yang hampir sama dengan silikon akan mensubsitisi atom silikon. Karena fosfor mempunyai lima tangan dan silikon hanya mempunyai empat tangan, maka untuk mencapai keseimbangan oktet, terdapat satu lubang pada atom fosfor. Kelebihan atom tersebut akan memunculkan sifat negatif pada ikatan tersebut. Boron, yang juga mempunyai diameter atom yang hampir menyerupai silikon melakukan subsitisi ke ikatan atom silikon. Jumlah tangan bebas yang hanya ada tiga pada boron mengakibatkan adanya satu tangan yang bebas dan dapat bergerak. Jenis ikatan ini akan menghasilkan nilai negatif. Dalam penelitian ini, hal yang disusupkan adalah ion logam mangan (*manganese ion*, Mn^{2+}) dengan material dasar semikonduktor seng oksida (*zinc oxide*, ZnO).

Diperkirakan bahwa sekitar 46% dari energi matahari berada dalam bentuk cahaya tampak, sehingga akan lebih ekonomis ketika dapat memanfaatkan cahaya tampak tersebut dibandingkan harus mengolah cahaya UV dari matahari. Namun, seng oksida memiliki beberapa kelemahan seperti area permukaan yang kecil atau ukuran partikel yang besar dan energi celah pita yang kurang sesuai ($E_g = 3,37 \text{ eV}$) apabila diaplikasikan pada cahaya tampak.^[9] M. Sima et. al.,^[12] melaporkan bahwa nanostruktur *doping* dengan logam transisi adalah salah satu metode yang efektif untuk menyelesaikan permasalahan akan energi tingkat permukaan dari ZnO, dimana dapat direkayasa dengan melakukan perubahan pada konsentrasi material yang di *doping* sehingga sifat-sifat fisik, terutama sifat optik dapat ditingkatkan.

Hal tersebut juga di dukung juga oleh G. Campet et. al.,^[13] yang menyatakan bahwa *doping* dengan menggunakan logam-logam 3d akan menurunkan tingkat energi celah pita (E_g) dari semikonduktor dengan membentuk tingkat celah antar gelombang (*interband-gap level*) yang terlokalisasi. Selain itu,

transisi dari pemindahan muatan antara elektron dari *dopant* dengan pita konduksi dan pita valensi juga telah dilaporkan oleh W. Choi et. al.,^[14]

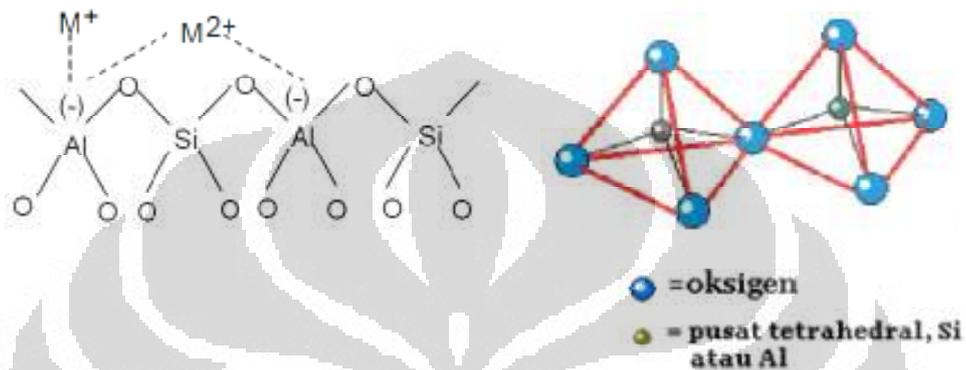
Beberapa penelitian dilakukan dengan men-*doping* semikonduktor dengan logam transisi, semisal Ag^[15] dan Ni^[26], yang menunjukkan bahwa *doping* logam-logam tersebut dapat merubah energi celah pita dan juga mengontrol ukuran butir dari ZnO tersebut. Hal ini juga didukung oleh Y. Abdollahi et. al.,^[17] dalam penelitiannya tentang nanopartikel ZnO *doping* ion Mn²⁺ yang menunjukkan bahwa lebih dari 50% nanopartikel yang dihasilkan memiliki ukuran antara 15 dan 35 nm. Hasil tersebut mengindikasikan bahwa *doping* ion Mn²⁺ yang dilakukan dapat mengontrol ukuran kristal ZnO yang terbentuk. Sehingga dapat dikatakan bahwa penambahan mangan tersebut menjadi kontrol dari pertumbuhan butir-butir ZnO.

Penelitian lain juga menunjukkan kesuksesannya dalam mensintesis nanokristal semikonduktor ZnO *doping* ion Mn²⁺ dengan menggunakan teknik kimiawi basah.^[18] Penelitian ini dilakukan dengan menggunakan metode presipitasi untuk mendapatkan nanopartikel ZnO *doping* ion Mn²⁺. Nanopartikel yang dihasilkan menunjukkan aktivitas fotokatalisis yang menjanjikan, dimana hampir 50 kali lebih baik bila dibandingkan dengan ZnO *undoping* di bawah penyinaran cahaya tampak.

2.4. Zeolit Alam

Permasalahan lain dari semikonduktor fotokatalis adalah daya absorpsi fotokatalis tersebut, yang menyebabkan rendahnya laju reaksi fotokatalisisnya.^[19-20] Untuk mengatasi hal ini dilakukan suatu rekayasa dengan menggunakan zeolit alam. Zeolit merupakan salah satu mineral yang ditemukan secara melimpah di bumi Indonesia, seperti di daerah Lampung, Blitar, Cikalong, dan lain-lain. Zeolit itu sendiri merupakan mineral yang memiliki kemampuan sebagai absorben dan penukar ion (*ion exchanger*).^[21] Kemampuan tersebut dimiliki oleh zeolit karena struktur kristalnya yang berongga-rongga. Satu hal unik dari zeolit alam adalah pori-pori yang dimilikinya adalah pori yang seragam dan lorongnya yang lurus.^[22]

Mineral zeolit adalah sekelompok mineral yang terdiri dari berbagai jenis unsur. Secara umum, mineral ini adalah senyawa alumino silikat hidrat dengan logam alkali tanah. Ikatan antara Al-Si-O adalah ikatan yang membentuk struktur kristal, sedangkan logam alkali tanah adalah kation yang mudah tertukar (*exchangeable cation*). Gambar 2.7 ini memberikan gambaran mengenai ikatan diantara Al-Si-O pada zeolit alam tersebut.



Gambar 2. 7. Tetrahedra alumina dan silikat (TO₄) pada struktur zeolit (kiri) dan 3 dimensinya (kanan)^[23]

Ikatan ketiga atom tersebut akan memberikan struktur seperti sarang lebah (*honeycomb*) yang terbuka dan stabil dengan muatan negatif. Muatan ini dinetralkan dengan adanya kation yang sifatnya mudah ditukar.

Zeolit konvensional yang dapat ditemukan melalui penambangan yang biasa disebut sebagai zeolit alam. Salah satu jenis zeolit alam yaitu *clinoptilolite*, yang juga digunakan dalam penelitian ini. Berikut adalah gambar zeolit alam yang digunakan pada penelitian ini.



Gambar 2. 8. Zeolit alam *Clinoptilolite*

Gambar 2.8 di atas menunjukkan zeolit alam *clinoptilolite* yang digunakan dalam penelitian kali ini. Berikut adalah tabel yang memuat karakteristik dari zeolit alam *clinoptilolite*.

Tabel II. 1. Karakteristik dari zeolit alam *clinoptilolite*^[24]

Molecular properties	$\text{Na}_8[\text{Al}_8\text{Si}_{40}\text{O}_{96}].32\text{H}_2\text{O}$
Crystal form	Oblique
Lattice constant (A)	$A = 7,410, b = 17,89$ $C = 15,85, \beta = 91^{\circ}29'$
Channel size (A)	4.0 x 5.5 4.4 x 7.2, 4.1 x 4.7
Pore volume	34
Density of frame (gr/cm ³)	1,71

Zeolit alam *clinoptilolite* ini memiliki pori yang cukup seragam, dimana memiliki ukuran yang cukup kecil yaitu 0,4-0,7 nm.^[25] Jumlah molekul air yang terdapat pada zeolit tersebut menunjukkan jumlah pori-pori atau volume ruang hampa yang akan terbentuk bila unit sel kristal zeolit tersebut dipanaskan. Oleh karena itu, pengeringan zeolit biasanya dilakukan dalam ruang hampa dengan menggunakan gas atau udara kering nitrogen atau methana dengan maksud mengurangi tekanan uap air dari zeolit itu sendiri.

Struktur kimia zeolit yang terdiri dari silika alumina tetrahidrat yang mengandung kation dapat dipertukarkan. Jika kation tersebut digantikan dengan ion logam, dilanjutkan dengan oksidasi dan kalsinasi, diharapkan dibentuk oksida dari ion logam tersebut yang mana terdispersi pada permukaan padatan secara merata sesuai posisi ion tertukar. Pada struktur zeolit, semua atom Al dalam bentuk tetrahedra sehingga atom Al akan bermuatan negatif karena berkoordinasi dengan 4 atom oksigen. Kelebihan muatan ini biasanya diimbangi oleh kation-kation logam yang menduduki tempat tersebar dalam struktur zeolit alam yang bersangkutan.

Penelitian tentang aktivitas fotokatalisis yang didukung oleh zeolit alam telah banyak dilakukan. Penelitian-penelitian tersebut memanfaatkan sifat absorben dari zeolit tersebut, sehingga terjadi peningkatan aktivitas fotokatalisis dari material fotokatalis. Cheng Wang et. al.,^[26] menyatakan keberhasilannya mensintesis fotokatalis TiO₂ *doping* ion Fe yang didukung zeolit alam *clinoptilollite* dengan menggunakan metode presipitasi. Ia menyatakan bahwa material fotokatalis yang didukung zeolit alam ini mengalami peningkatan laju degradasi larutan metil jingga.

Fangfei Li et. al.,^[25] juga menyatakan bahwa adanya zeolit alam yang mendukung fotokatalis TiO₂ menunjukkan hasil efisiensi fotokatalisis yang lebih tinggi pada konsentrasi awal yang cukup rendah bila dibandingkan dengan tanpa zeolit. Setijo Bismo et. al.,^[27] juga menunjukkan adanya peningkatan laju reaksi fotodegradasi senyawa organik berupa fenol dengan adanya modifikasi material fotokatalis TiO₂ dengan zeolit alam.

2.5. Metode Presipitasi Material Fotokatalis Mn_xZn_(1-x)O/zeolit alam

Metode pembuatan material nano dengan teknik kimiawi basah bermula dari adanya kebutuhan temperatur proses yang sintesis yang sangat tinggi. Hal ini menyebabkan proses tersebut hanya dapat dilakukan melalui mekanisme *sintering* dan pelelehan. Hal ini cukup mendasar dimana temperatur tinggi akan bersangkutan dengan energi yang harus dikeluarkan. Untuk menjawab tantangan tersebut, metode kimiawi basah, baik teknik sol-gel ataupun presipitasi, mulai dikembangkan.^[28]

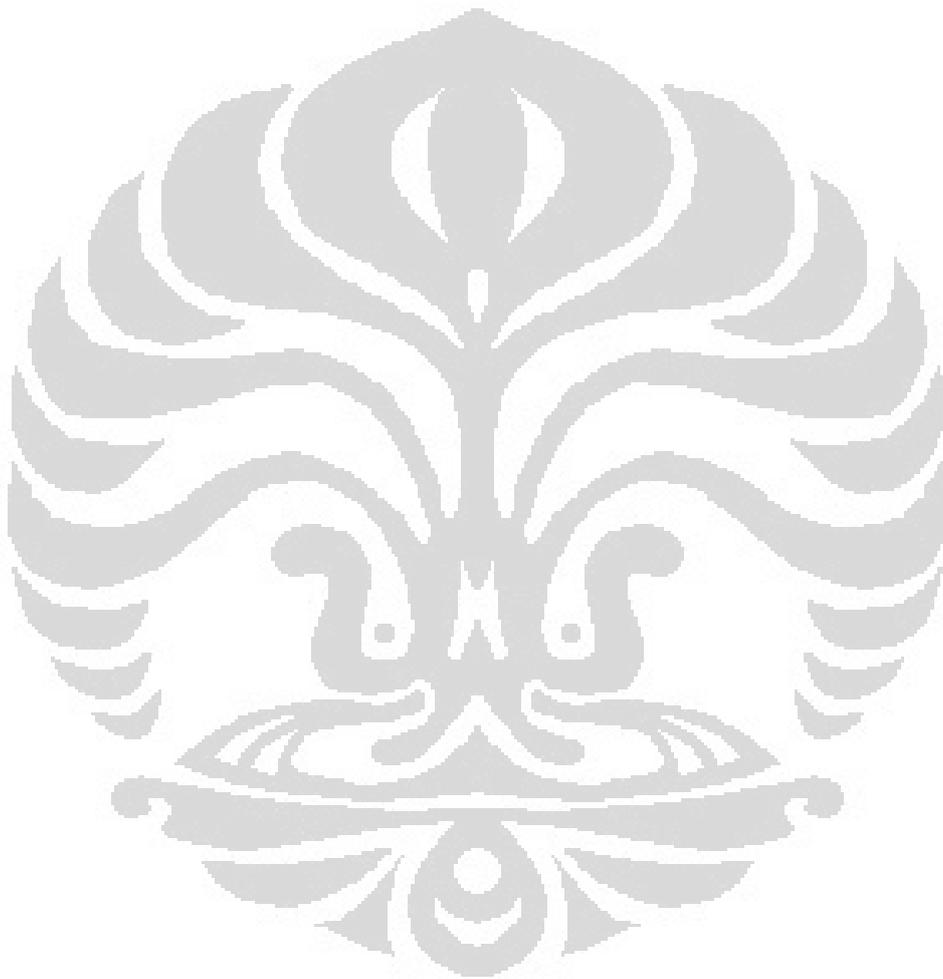
Pada bidang nanoteknologi, presipitasi merupakan salah satu metode yang dapat digunakan karena semua produk hasil reaksinya akan mengandung nanopartikel atau nanokomposit dan memiliki ukuran kristalit yang lebih kecil daripada hasil proses sol-gel. Keistimewaan utama dari teknologi presipitasi adalah kemampuan untuk mengontrol mekanisme dan kinetika dari tiap-tiap tahapan reaksi kimia yang terjadi. Dengan kata lain, pengontrolan dan modifikasi setiap tahapan dalam teknologi presipitasi dapat mempengaruhi bentuk akhir dari material yang dihasilkan. Metode presipitasi merupakan alternatif yang menarik terhadap metode lain yang telah dikembangkan sebelumnya dalam proses sintesis

keramik karena banyak alasan, yaitu: temperatur sintesis yang rendah, peralatan yang digunakan sederhana, proses yang sederhana, dan kemudahan dalam mengontrol setiap tahapan proses.^[29] Tetapi metode ini memiliki kelemahan yaitu produk yang dihasilkan mengandung kontaminan, kristalinitas yang rendah, dan proses yang lama sehingga produk yang dihasilkan kurang memenuhi syarat apabila diaplikasikan di bidang teknologi.

Penelitian kali ini terfokus kepada preparasi teknik presipitasi dari partikel $Mn_xZn_{(1-x)}O$ /zeolit alam menggunakan NaOH sebagai sumber alkali (pembasa). Dengan menggunakan teknik ini, diharapkan untuk terbentuknya presipitat berupa $Mn_xZn_{(1-x)}O$ /zeolit alam *spherical*. Teknik ini telah banyak digunakan oleh para peneliti untuk mendapatkan material fotokatalis semikonduktor. Daneshvar et. al.,^[30] melaporkan sintesis nanopartikel ZnO menggunakan reagen $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ sebagai material awal dengan menggunakan metode presipitasi dengan aktivitas fotokatalisis yang tinggi pada pengurangan tingkat diazinon sebagai insektisida. M.S. Sayed-Dorraji et. al.,^[31] juga melaporkan pembuatan oksida nanometer, ZnO, dengan menggunakan metode presipitasi dengan $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ sebagai material awal dan NaOH sebagai *precipitants* tanpa melalui pemurnian lanjutan. Larutan NaOH dimasukkan ke dalam prekursor yang sedang diaduk dengan menggunakan *magnetic stirrer* pada temperatur kamar. Pada proses pencampuran ini akan terbentuk endapan di dalam campuran tersebut. Setelah proses penyaringan, endapan yang terbentuk kemudian dikeringkan pada suhu 100 °C untuk didapatkan padatan $Mn_xZn_{(1-x)}O$ /zeolit alam.

Mohammad A. Behnajady et. al.,^[32] juga melaporkan sintesis nanopartikel ZnO dengan menggunakan metode presipitasi dari $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ dengan menggunakan NaOH sebagai pembasa dengan pengadukan *ultrasonic* dan teknik pengeringan pada suhu 100°C untuk menghasilkan bubuk nanopartikel ZnO. Pada penelitian ini, sintesis nanopartikel ZnO dilakukan dengan berbagai variabel proses, salah satunya adalah metode pencampuran-reagen-reagen. Dari penelitian ini diperoleh bahwa pencampuran dengan menggunakan gelombang *ultrasonic* menghasilkan aktivitas fotokatalisis yang lebih baik dibandingkan dengan pencampuran secara mekanik (*mechanical stirring*). Penggunaan gelombang

ultrasonik diharapkan dapat memecah ikatan dari masing-masing bahan sehingga proses pencampuran menjadi lebih mudah. Kamellia Nejadi et. al.,^[33] melaporkan pembuatan nanopartikel ZnO dengan menggunakan metode presipitasi, yaitu menggunakan NaOH sebagai *precipitants*. Sintesis ini dilakukan pada pH akhir campuran tepat 13 karena kondisi basa sangat kondusif untuk melakukan presipitasi dari kristal ZnO.

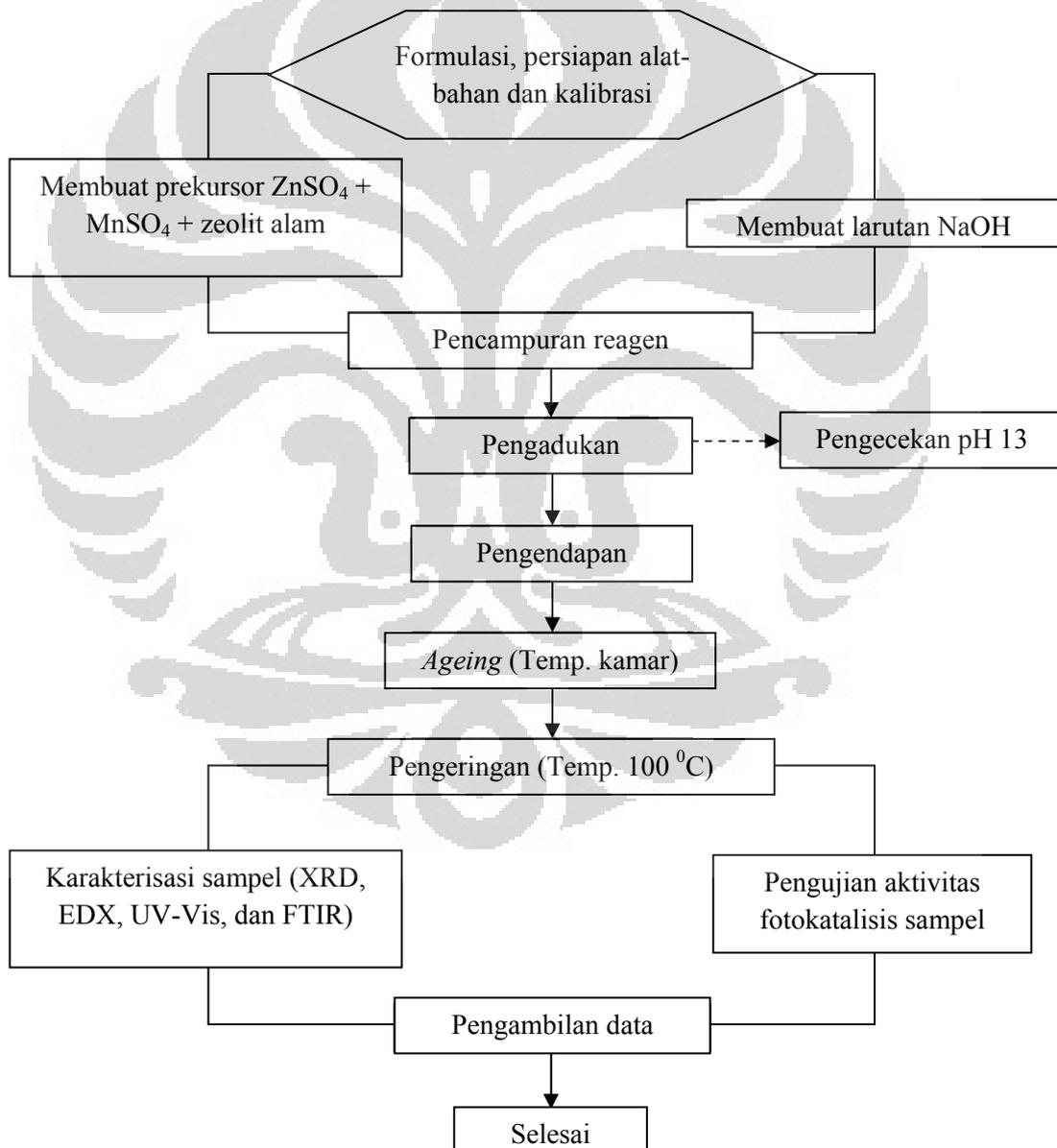


BAB 3

METODOLOGI PENELITIAN

3.1. Diagram Alir Eksperimen

Penelitian ini dibagi atas beberapa tahapan yang terlihat pada diagram alir eksperimen di Gambar 3.1, yaitu : (i). Formulasi, (ii). Proses pencampuran (*mixing*) reagen, (iii). Proses pengadukan (*stirring*), (iv). Proses pengendapan (*precipitating*), (v). Proses *ageing*, (vi). Proses pengeringan (*drying*), (vii). Karakterisasi sampel, dan (viii). Pengujian aktivitas fotokatalisis sampel.



Gambar 3. 1. Diagram alir eksperimen

3.2. Variasi Penelitian

Merujuk pada tujuan dari penelitian ini, terdapat beberapa hal yang menjadi acuan dalam melakukan sintesis material fotokatalis.

- Proses formulasi dalam sintesis material fotokatalis dilakukan berdasarkan perhitungan stoikiometri. Pada perhitungan stoikiometri ini digunakan pH akhir campuran 13 dan campuran reagen-reagen (bukan pembasa) dilarutkan ke dalam 200 ml aquades.
- Penambahan zeolit alam dalam tiap sampel dilakukan dalam jumlah yang tetap, yaitu seberat 1 gram per sampel.
- Dalam penelitian ini digunakan variasi konsentrasi *doping* ion mangan, yaitu 0, 1, 3, 5, dan 7%. Sehingga, dalam penelitian ini dilakukan sintesis untuk 5 buah sampel, yaitu ZnO *undoped* (ZnO 0% Mn), ZnO 1% Mn, ZnO 3% Mn, ZnO 5% Mn, dan ZnO 7% Mn. Untuk pengujian aktivitas fotokatalisis, terdapat tambahan sampel pembanding, yaitu seng oksida (ZnO) dan titanium oksida (TiO₂) murni.

3.3. Alat dan Bahan

Bahan

- Sampel ZnO/zeolit alam undoped
 - ZnSO₄.7H₂O 7,07 gr
Produsen: Fluka
 - NaOH 1,99 gr
Produsen: Merck
 - Zeolit alam 1 gr
- Sampel Mn_{0,01}Zn_{0,99}O/zeolit alam
 - MnSO₄.H₂O 0,0416 gr
Produsen: Merck
 - ZnSO₄.7H₂O 7,016 gr
Produsen: Merck
 - NaOH 1,968 gr
Produsen: Merck
 - Zeolit alam 1 gr

Alat

Timbangan digital
Spatula
Kertas puyer
Beaker glass
Aluminium foil
Ultrasonic Cleaner
Magnetic stirrer
Magnetic bar
Kertas indikator pH
Alat sentrifugasi
Tabung sentrifugasi
Tabung pengendap
Kapas
Alat vakum

- Sampel $Mn_{0,03}Zn_{0,97}O$ /zeolit alam
 - $MnSO_4 \cdot H_2O$ 0,125 gr
Produsen: Merck
 - $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ 6,901 gr
Produsen: Merck
 - NaOH 1,976 gr
Produsen: Merck
 - Zeolit alam 1 gr
 - Sampel $Mn_{0,05}Zn_{0,95}O$ /zeolit alam
 - $MnSO_4 \cdot H_2O$ 0,209 gr
Produsen: Merck
 - $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ 6,757 gr
Produsen: Merck
 - NaOH 1,976 gr
Produsen: Merck
 - Zeolit alam 1 gr
 - Sampel $Mn_{0,07}Zn_{0,93}O$ /zeolit alam
 - $MnSO_4 \cdot H_2O$ 0,293 gr
Produsen: Merck
 - $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ 6,632 gr
Produsen: Merck
 - NaOH 1,984 gr
Produsen: Merck
 - Zeolit alam 1 gr
 - Aquades
- Oven
Tabung *fial*
Plastic wrap

3.4. Prosedur Penelitian

Pada penelitian kali ini, akan dilakukan sintesis dan karakterisasi material fotokatalis $Mn_xZn_{(1-x)}O$ /zeolit alam melalui metode kimiawi basah berupa teknik presipitasi. Sintesis dilakukan untuk pembuatan 5 buah sampel, yaitu sebagai berikut.

- Sampel ZnO/zeolit alam (*undoped*)
- Sampel $Mn_{0,01}Zn_{0,99}O$ /zeolit alam
- Sampel $Mn_{0,03}Zn_{0,97}O$ /zeolit alam
- Sampel $Mn_{0,05}Zn_{0,95}O$ /zeolit alam
- Sampel $Mn_{0,07}Zn_{0,93}O$ /zeolit alam

Selain itu, dalam penelitian ini digunakan sampel tambahan sebagai data pembandingan, yaitu sampel ZnO murni, pada data hasil pengujian XRD, EDX, UV-Vis, FTIR, dan pengujian aktivitas fotokatalisis serta sampel ZnO dan TiO_2 murni hanya pengujian aktivitas fotokatalisis. Sehingga dalam penelitian ini digunakan sebanyak 7 (tujuh) buah sampel. Berikut adalah penyederhanaan simbol untuk memudahkan dalam penulisan yang tertera pada Tabel 3.1 di bawah ini.

Tabel 3. 1. Simbol penyederhaan penyebutan sampel

Sampel	Simbol
Sampel ZnO/zeolit alam (<i>undoped</i>)	MZA 0
Sampel $Mn_{0,01}Zn_{0,99}O$ /zeolit alam	MZA 1
Sampel $Mn_{0,03}Zn_{0,97}O$ /zeolit alam	MZA 3
Sampel $Mn_{0,05}Zn_{0,95}O$ /zeolit alam	MZA 5
Sampel $Mn_{0,07}Zn_{0,93}O$ /zeolit alam	MZA 7
Sampel ZnO murni	ZN
Sampel TiO_2 murni	TI

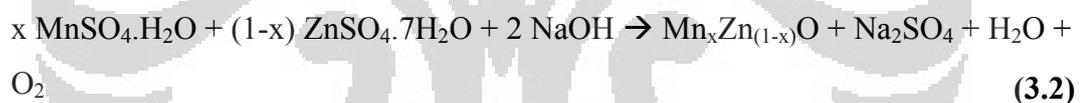
Penggunaan sampel ZnO dan TiO_2 ini merupakan sampel hasil sintesis dari mahasiswa peminatan *condensed matter* jurusan Fisika FMIPA UI. Penggunaan sampel ini didasarkan kesamaan proses pembuatan sampel tersebut dengan proses

pembuatan sampel yang dilakukan dalam penelitian ini. Sehingga untuk alasan keefektivitasan, sampel beserta data-data hasil pengujian dari kedua sampel tersebut digunakan sebagai data pembanding.

3.4.1. Proses Formulasi

Teknik kimiawi basah pada umumnya membutuhkan formulasi tertentu. Hal itu dilakukan untuk mendapatkan hasil yang paling optimum, mengingat ketika menggunakan teknik ini hasil yang didapatkan tidak terlalu signifikan, mungkin hanya beberapa gram saja. Metode yang digunakan dalam penelitian kali ini adalah presipitasi (pengendapan). Diharapkan pada proses pencampuran metode presipitasi ini terbentuk adanya endapan dari fotokatalis yang diinginkan.

Tahapan awal yang harus dilakukan adalah membuat formulasi stoikiometri dari campuran yang akan dibuat. Persamaan di bawah ini menunjukkan stoikiometri dari campuran tersebut.



Persamaan 3.1 digunakan dalam sintesis sampel ZnO/zeolit alam *undoped* (0% Mn) dengan zeolit alam, yaitu tanpa dilakukan *doping* ion Mn^{2+} . Persamaan 3.2 digunakan dalam sintesis sampel ZnO x% (*doped*). Sintesis dilakukan dengan penambahan dalam jumlah tetap zeolit alam pada tiap-tiap sampel. Huruf x dalam persamaan diatas menggambarkan persentase penambahan ion Mn^{2+} sebagai *doping* dalam campuran sampel.

Dengan melakukan pengandaian bahwa akan didapatkan material fotokatalis $\text{Mn}_x\text{Zn}_{(1-x)}\text{O}$ /zeolit alam sebanyak dua gram, kalkulasi akan nilai mol pada stoikiometri persamaan 1 dan 2 dapat dilakukan. Dengan menggunakan nilai mol tersebut akan didapatkan massa dari masing-masing reagen yang harus digunakan untuk melakukan sintesis material fotokatalis. Proses pencampuran dilakukan pada suasana basa, yaitu pada pH 13. Dengan menggunakan

perhitungan nilai pH dan molaritas, akan didapatkan volume total dari campuran yang dibutuhkan dalam sintesis ini.

3.4.2. Proses Pencampuran Reagen

Sebelum melakukan proses pencampuran reagen, dilakukan penimbangan terlebih dahulu reagen-reagen yang dibutuhkan dalam sintesis ini. Massa dari masing-masing reagen yang dibutuhkan didapatkan melalui perhitungan stoikiometri pada proses formulasi. Perlu diingat bahwa dalam metode kimiawi basah, ketelitian dalam tahapan formulasi menjadi penting. Hal ini mengingat hasil yang didapatkan hanya beberapa gram saja. Sehingga diharapkan tahapan formulasi dilakukan dengan teliti agar didapatkan hasil yang maksimal.

Penimbangan dilakukan dengan menggunakan timbangan digital agar didapatkan kepresisian hingga dua angka di belakang koma. Bahan yang digunakan dalam penelitian ini berupa serbuk padatan. Oleh karena itu dibutuhkan alas reagen pada saat penimbangan, yaitu digunakan kertas puyer. Setelah didapatkan massa dari masing-masing reagen yang dibutuhkan, dilakukan pelarutan reagen tersebut dengan menggunakan aquades di dalam *beaker glass*. Dalam penelitian ini digunakan dua buah *beaker glass*, yaitu *beaker glass* 1 untuk campuran $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (untuk yang *undoped* tidak ada), dan zeolit alam dan *beaker glass* 2 untuk pembasa NaOH. Semua reagen yang digunakan pada penelitian ini diproduksi oleh PT Merck Tbk., Indonesia.

Tahapan selanjutnya adalah proses pencampuran awal dari *beaker glass* 1 yang berisi $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (untuk yang *undoped* tidak ada), dan zeolit alam. Hal ini dilakukan dengan menggunakan alat *ultrasonic cleaner* dalam 2 kali proses, masing-masing 1 jam. Pencampuran ini dilakukan dengan menggunakan getaran ultrasonik. Dimana diharapkan agar ikatan antar molekul dapat terpecah oleh adanya getaran ultrasonik tersebut dan terbentuk ikatan baru antar molekul yang terdapat pada campuran larutan $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (untuk yang *undoped* tidak ada), dan zeolit alam tersebut.

3.4.3. Proses Pengadukan Campuran

Tahapan selanjutnya adalah pencampuran antara larutan pada *beaker glass* 1 ($\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (untuk yang *undoped* tidak ada), dan zeolit alam) dengan pembasa NaOH pada *beaker glass* 2. Proses pengadukan dilakukan dengan menggunakan *magnetic stirrer* dan *magnetic bar*. *Beaker glass* 1 diletakkan di atas *magnetic stirrer* sambil diaduk dengan *magnetic bar* yang terlebih dahulu dibungkus dengan *plastic wrap*. Pembungkusan ini bertujuan untuk mencegah kemungkinan terjadinya kontaminasi dari at-zat yang menempel pada *magnetic bar*. Proses ini dilakukan pada temperatur ruang dengan menggunakan skala kecepatan *magnetic stirrer* ± 3 .

Proses pencampuran dilakukan dengan menuangkan larutan NaOH ke dalam *beaker glass* 1 sembari melakukan pengadukan dengan menggunakan *magnetic stirrer* tersebut. Penuangan ini dilakukan secara perlahan melalui dinding dari *beaker glass* 1. Pada saat penuangan ini dilakukan akan terlihat adanya endapan berwarna keruh terbentuk. Endapan keruh inilah material fotokatalis sampel yang diinginkan. Setelah campuran terlihat berwarna homogen, dilakukan pengecekan akan nilai pH dari campuran tersebut, dimana pH adalah 13. Penggunaan pH ini didasarkan atas jurnal bahwa pH basa ini adalah kondisi yang kondusif untuk mendapatkan material fotokatalis sampel. Proses pengadukan ini dilakukan selama ± 30 menit.

3.4.4. Proses Pengendapan

Tahapan berikutnya adalah proses pengendapan untuk memisahkan suspensi material fotokatalis yang didapatkan dengan pelarut aquades. Proses pengendapan ini dilakukan dalam dua tahap, yaitu pengendapan dengan memanfaatkan gravitasi dan menggunakan bantuan alat sentrifugasi. Pengendapan dengan menggunakan gravitasi dilakukan dengan mendiamkan campuran di dalam *beaker glass* selama beberapa waktu, yang mana pada penelitian ini dilakukan selama 4 jam. Diharapkan bahwa terlihat adanya pemisahan pada suspensi campuran sampel, yaitu endapan material fotokatalis sampel yang merupakan fraksi berat berada di bagian bawah campuran akibat pengaruh gaya gravitasi.

Endapan yang didapatkan pada tahapan pengendapan dengan gaya gravitasi masih mengandung adanya pelarut aquades. Oleh karena itu dibutuhkan proses pemisahan lanjut. Tahapan pengendapan berikutnya adalah dengan menggunakan bantuan alat sentrifugasi. Endapan yang masih tercampur dengan pelarut dimasukkan ke dalam empat buah tabung sentrifugasi dengan perbandingan yang setara. Kemudian tabung-tabung tersebut dimasukkan ke dalam alat sentrifugasi dan dilakukan proses pengendapan secara sentrifugasi selama waktu tertentu.

Proses pengendapan ini dilakukan dalam tiga tahap, yaitu:

- Tahap 1, yaitu sentrifugasi dari suspensi campuran tersebut tanpa penambahan apapun. Proses pengendapan dilakukan selama 15 menit.
- Tahap 2, yaitu sentrifugasi dari endapan yang didapatkan pada tahap 1 ditambah dengan aquades. Proses pengendapan dilakukan selama 15 menit.
- Tahap 3, yaitu sentrifugasi dari endapan yang didapatkan pada tahap 2 ditambah dengan campuran aquades dan etanol (aquades dan etanol dalam perbandingan 1:1). Proses pengendapan dilakukan selama 60 menit.

Diharapkan dari tahapan ini terjadi pemisahan antara endapan material fotokatalis sampel dengan pelarutnya, yaitu aquades. Pengendapan ini dilakukan dalam tiga tahapan seperti yang telah dijelaskan sebelumnya. Hal ini dilakukan agar proses pemisahan tersebut terjadi secara maksimal. Sehingga didapatkan sampel yang bebas dari pelarut.

3.4.5. Proses Ageing

Endapan yang didapatkan dari proses sentrifugasi dipisahkan dari aquades dengan jalan mengeluarkan aquades tersebut dari tabung sentrifugasi. Endapan yang didapatkan kemudian dipindahkan ke dalam tabung pengendapan tempat proses *ageing* dilakukan. Proses pemasukan dilakukan dengan hati-hati untuk mencegah hilangnya sampel dengan bantuan spatula. Proses ini dilakukan selama ± 40 jam (≈ 2 hari) pada temperatur kamar.

3.4.6. Proses Pengeringan

Setelah dilakukan proses *ageing*, tahapan selanjutnya adalah pengeringan sampel. Sampel yang telah di *ageing* di dalam tabung pengendap kemudian dimasukkan ke dalam tabung kuarsa sebagai wadah untuk proses *drying*. Sampel terlebih dahulu dilakukan proses vakum dimana tekanan di dalam tabung sampel diturunkan hingga kondisi vakum (0 mbar). Hal ini dilakukan untuk mengeluarkan pelarut aquades yang diperkirakan masih terdapat pada endapan sampel dan juga mencegah adanya kontaminasi dari udara sekitar. Oleh karena itu, proses pengeringan dilakukan dalam kondisi hampa udara (vakum).

Proses vakum ini dilakukan dengan bantuan alat vakum. Proses ini dilakukan sebanyak 4 kali dengan antara proses vakum diselingi oleh proses *fluxing*. Proses *fluxing* dilakukan dengan menggunakan gas *inert*, yaitu argon. Proses ini dilakukan hingga 4 kali bertujuan untuk memastikan bahwa kondisi di dalam tabung kuarsa sudah benar-benar vakum. Proses pengeringan dilakukan selama 6 jam pada temperatur 100 °C.

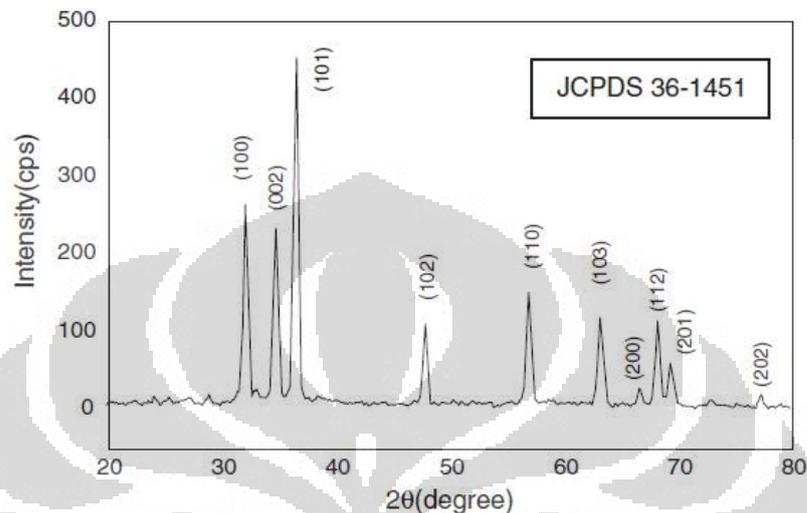
3.5. Karakterisasi Sampel

3.5.1. Pengujian Difraksi Sinar X (XRD)

Uji XRD dilakukan di laboratorium XRD Pusat Penelitian Ilmu Pengetahuan dan Teknologi (PUSPITEK) Serpong, Tangerang, Banten dengan menggunakan mesin Phillips *X-ray Diffractometer*, dengan radiasi monokromatik Cu K α ($\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$). Pengujian XRD ini memiliki dua tujuan utama, yaitu mengkonfirmasi jenis fasa yang terbentuk serta mengestimasi ukuran rata-rata kristalit yang dihasilkan. Dengan membandingkan puncak-puncak dari data pengujian XRD yang didapatkan dengan *database* yang terdapat pada ICDD (*International Center for Diffraction Data*), maka akan didapatkan jenis fasa yang sesuai dengan sampel material fotokatalis hasil eksperimen. Sedangkan dengan menggunakan persamaan Scherrer, dapat dilakukan estimasi ukuran rata-rata kristalilit dari material fotokatalis yang terbentuk.

Pengujian ini dilakukan dengan menembakkan seberkas elektron kepada serbuk sampel yang akan diuji. Serbuk yang dibutuhkan untuk pengujian XRD di

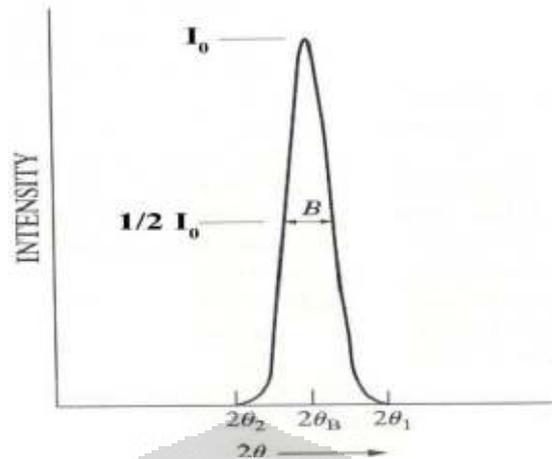
laboratorium ini sebanyak 0,07 gr. Dari penembakan tersebut, akan dihasilkan berkas-berkas difraksi dari sampel tersebut yang diterjemahkan ke dalam grafik intensitas terhadap posisi 2θ . Gambar 3.2 berikut ini adalah contoh grafik hasil pengujian XRD.



Gambar 3. 2. Contoh grafik hasil pengujian XRD ZnO dengan struktur kristal *wurtzite*^[34]

Gambar 3.2 di atas memperlihatkan grafik hasil pengujian XRD untuk sampel ZnO dengan struktur kristal *wurtzite*. Terlebih dahulu grafik hasil pengujian tersebut akan dicocokkan dengan data difraksi standar sehingga dapat dihasilkan grafik seperti pada gambar tersebut. Data yang diperoleh dari pengujian XRD ini akan digunakan untuk melakukan identifikasi terhadap fasa yang terdapat dalam sampel uji dan juga mengestimasi ukuran kristalit dari material fotokatalis yang terbentuk melalui analisis nilai *broadening* atau pelebaran dari tiap sampel kristal.

Dengan mengolah *peak-peak* tertinggi yang dihasilkan pada grafik dari tiap sampel, akan didapatkan nilai FWHM (*Full Width at Half Maximum*). Nilai ini biasa disebut sebagai nilai *broadening* (*B*) dari tiap-tiap *peak* tersebut. Berikut adalah gambaran dari satu *peak* dan FWHM. Gambar 3.3 berikut adalah skema yang menunjukkan FWHM pada sebuah puncak hasil pengujian XRD.



Gambar 3. 3. Ilustrasi nilai FWHM

Gambar 3.3 tersebut menunjukkan gambaran yang lebih jelas mengenai letak nilai FWHM tersebut. Dalam melakukan kalkulasi, terlebih dahulu nilai FWHM tersebut dikonversi ke dalam satuan radian. Kemudian nilai FWHM tersebut dimasukkan ke dalam persamaan Scherrer untuk mendapatkan ukuran kristalit dari material fotokatalis yang didapatkan. Ukuran kristalit material fotokatalis dapat diketahui dengan persamaan Scherrer berikut ini.

$$D = \frac{k \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta} \quad (3.3)$$

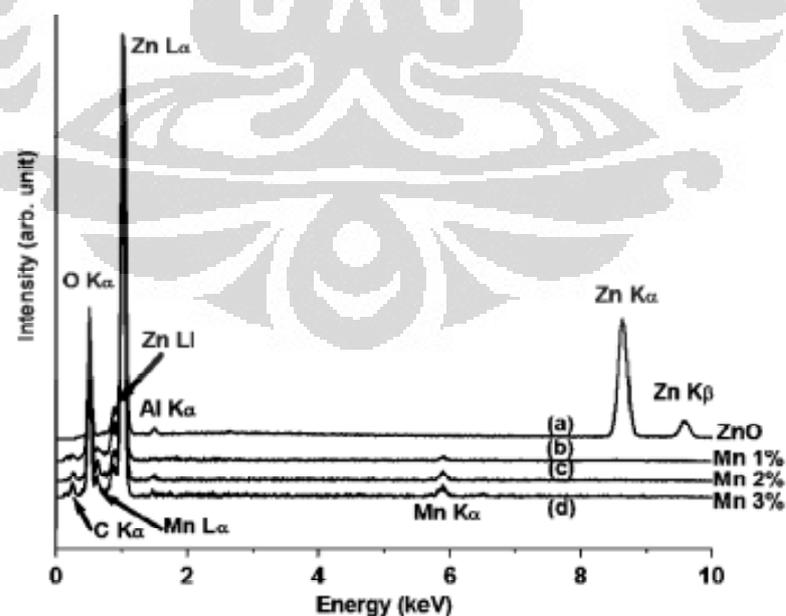
Dimana D adalah ukuran diameter kristalit; k adalah konstanta proporsionalitas ($=0.89$); λ adalah panjang gelombang dari difraksi X-ray yang digunakan ($\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$); β adalah lebar keseluruhan dari setengah kali puncak difraksi maksimum (*Full Width at Half Maximum*, FWHM); dan θ adalah sudut Bragg yang terbaca oleh mesin XRD.

3.5.2. Pengujian *Energy Dispersive X-Ray* (EDX) Spektroskopi

Pengujian EDX pada sampel dilakukan di *Center of Material Processing and Failure Analysis* Departemen Metalurgi dan Material FTUI. Pengujian ini dilakukan karena dalam penelitian ini terdapat adanya variasi konsentrasi ion logam yang di *doping* pada semikonduktor ZnO tersebut. Selain itu, pengujian ini juga dilakukan untuk mengkonfirmasi unsur-unsur penyusun material fotokatalis yang disintesis. Adanya pengujian EDX akan semakin memperjelas dan juga mempertajam analisa mengenai inti permasalahan dari penelitian ini.

EDX itu sendiri adalah sebuah teknik yang digunakan untuk melakukan analisis unsur-unsur atau karakterisasi kimiawi dari sebuah sampel. Pengujian ini bersandar pada adanya interaksi antara suatu sumber yang menyebabkan terjadinya eksitasi elektron dengan sampel. Karakterisasi ini didasarkan pada adanya prinsip bahwa tiap unsur memiliki struktur atomik yang unik yang menyebabkan *x-ray* dapat mengkarakterisasikan struktur atomik suatu unsur secara unik antara satu unsur dengan lainnya. Untuk menstimulasi terjadinya emisi *x-ray* tertentu dari spesimen, berkas cahaya dengan energi yang tinggi dari partikel yang bermuatan, seperti elektron atau proton atau suatu sinar *x-ray*, diarahkan menuju sampel. Sinar yang memiliki energi tersebut akan mengeksitasi sebuah elektron pada kulit yang lebih dalam dan mengeluarkan elektron tersebut dari kulitnya dan menciptakan sebuah *electron hole*. Sebuah elektron dari kulit yang lebih luar, dengan kulit energi yang lebih tinggi, akan mengisi *hole* tersebut.

Perbedaan energi antara kulit energi yang lebih tinggi dan kulit energi lebih rendah akan dilepaskan dalam bentuk *x-ray*. Jumlah dan energi dari *x-ray* yang diemisikan dari spesimen tersebut dapat dikalkulasikan oleh *energy-dispersive* spektrometer. Gambar 3.4 di bawah ini menunjukkan hasil pengujian EDX pada sebuah material.



Gambar 3. 4. Contoh hasil pengujian EDX pada material ZnO doping logam mangan^[35]

Gambar 3.4 tersebut menunjukkan bahwa identifikasi dari setiap unsur dapat dilakukan melalui besar energi *x-ray* dari masing-masing unsur tersebut. Karena energi *x-ray* tersebut adalah spesifik, yaitu berasal dari perbedaan energi antara dua kulit, dan juga dari struktur atomik unsur dimana mereka diemisikan, hal ini dapat digunakan untuk melakukan pengukuran komposisi unsur-unsur dalam sebuah material. Berikut adalah Tabel 3.2 yang berisi energi spesifik yang digunakan untuk mengidentifikasi unsur-unsur yang terdapat pada suatu material.

Tabel 3. 2. Karakteristik energi sinar x untuk beberapa unsur^[36]

Jenis unsur	Karakteristik energi X-Ray (keV)	
	Al	K α
Si	K α	1,739
Mn	K α	5,894
	L α	0,637
O	K α	0,525
Zn	K α	8,630
	L α	1,012
Mg	K α	1,253
K	K α	3,312
Ca	K α	3,690
Fe	K α	6,398
	L α	0,705
C	K α	0,277

Pengujian ini biasanya dikombinasikan dengan alat uji lain, semisal *Scanning Electron Microscopy* (SEM). Hal ini dapat dilakukan karena kedua pengujian itu dilakukan dengan prinsip dasar yang hampir sama, yaitu penembakan seberkas electron kepada sampel. Penambahan hanya dilakukan pada detector, dimana ditambahkan detektor untuk menangkap hamburan *x-ray* yang terbentuk dari sampel tersebut. Dengan menggunakan grafik di atas, analisis

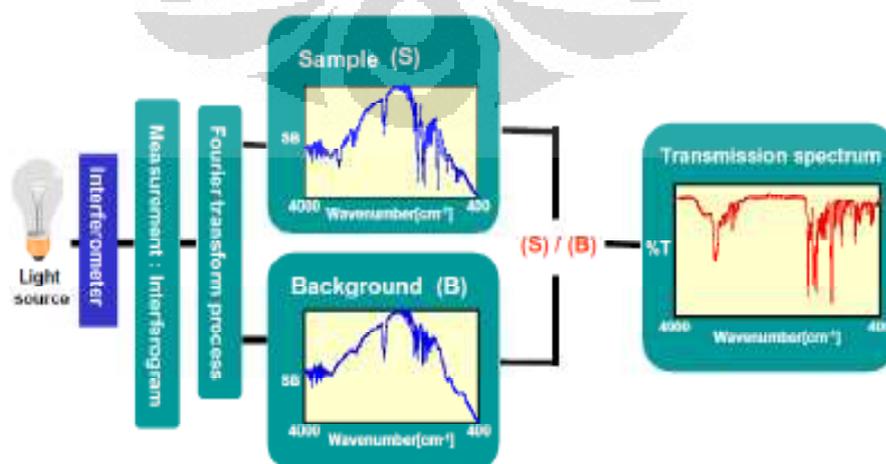
kualitatif dan juga kuantitatif dari unsur-unsur penyusun material fotokatalis yang disintesis pada penelitian ini dapat dilakukan.

3.5.3. Pengujian *Fourier Transform InfraRed* (FTIR) Spektroskopi

Fourier Transform InfraRed adalah pengujian spektroskopi dengan menggunakan media infra merah. Pada pengujian ini seberkas sinar infra merah dilewatkan melalui sampel, dimana sebagian infra merah tersebut akan diserap (absorp) dan sebagian lagi diteruskan (ditransmisikan) oleh sampel tersebut. Menurut *Standard Operational Procedure* (SOP) dari Laboraturium Afiliasi Departemen Kimia FMIPA UI, dibutuhkan dua jenis bahan pengujian, yaitu serbuk referensi berupa KBr dan serbuk sampel. Perbandingan kedua serbuk tersebut adalah 5:1, yaitu 5 untuk serbuk referensi dan 1 untuk serbuk sampel. Dari pengujian FTIR ini akan dihasilkan suatu identifikasi kualitatif dari setiap jenis material yang berbeda-beda.

FTIR akan menghasilkan puncak-puncak absorpsi yang berhubungan dengan frekuensi vibrasi dari ikatan-ikatan atom penyusun suatu material. Setiap material memiliki kombinasi atom-atom yang unik. Sehingga tidak akan ditemui hasil spektrum infra merah yang serupa. Ukuran dari puncak pada spektrum tersebut adalah sebuah indikasi langsung dari jumlah kandungan pada suatu material sampel uji.

Berikut adalah prinsip kerja FTIR secara sederhana. Gambar 3.5 di bawah ini memberikan gambaran sederhana tahapan-tahapan pengujian FTIR.

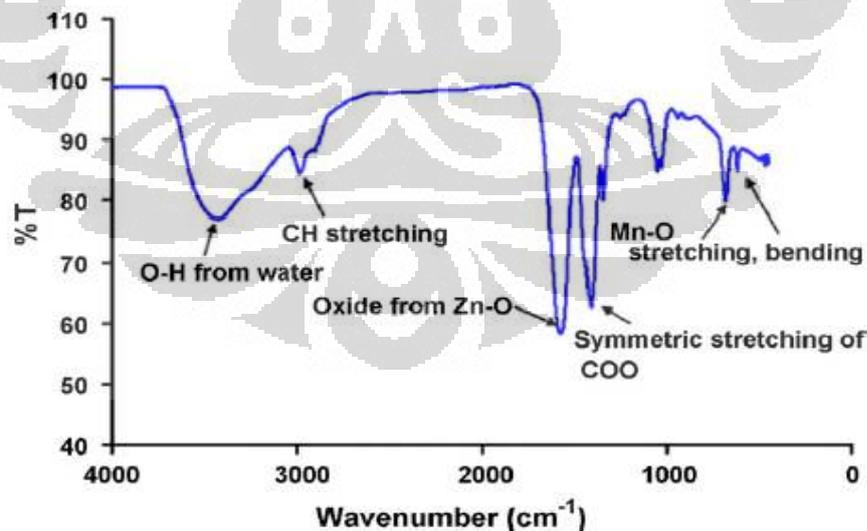


Gambar 3. 5. Diagram alir kerja sebuah FTIR^[37]

Interferometer memiliki *beamsplitter* yang berfungsi membagi infra merah yang datang menjadi dua buah sinar optik. Salah satu sinar optik tersebut akan dipantulkan melalui sebuah cermin diam dan sinar lainnya akan dipantulkan menuju cermin yang dapat digerakkan menjauh dan mendekat *beamsplitter*. Kedua sinar tersebut akan rekombinasi ketika kembali bertemu pada *beamsplitter*. Sehingga, sinyal yang dikeluarkan dari *inferometer* adalah hasil dari dua sinar yang interferensi (saling menguatkan) satu sama lain yang disebut sebagai interferogram.

Sinyal ini kemudian dilewatkan pada sampel yang ingin diuji. Sinyal yang ditransmisikan oleh sampel uji kemudian ditangkap oleh detektor. Untuk mendapatkan hasil absorbansi dari sampel, terlebih dahulu dilakukan pengujian untuk spektrum *background*, yaitu spektrum yang dihasilkan pada saat dilakukan pengujian tanpa adanya sampel uji. Hal ini dilakukan untuk mengeliminasi karakteristik dari instrumentasi FTIR tersebut. Sehingga, spektrum yang dihasilkan akan menggambarkan keadaan sampel secara utuh.

Gambar 3.6 berikut adalah contoh grafik hasil pengujian FTIR pada sampel yang mengandung logam mangan



Gambar 3. 6. Contoh grafik hasil pengujian FTIR^[18]

Gambar 3.6 tersebut dapat memberikan kita informasi akan ikatan-ikatan apa saja yang terbentuk sebagai penyusun dari material sampel. Informasi-informasi

tersebut didapatkan dengan melakukan pencocokan rentang nilai *wavenumber* (cm^{-1}) dari puncak-puncak yang terbentuk pada grafik dengan nilai *wavenumber* (cm^{-1}) yang terdapat pada referensi-referensi yang ada.

Berikut adalah sepenggal referensi akan nilai *wavenumber* (cm^{-1}) dari beberapa ikatan antar atom yang tertera pada Tabel 3.3 di bawah ini.

Tabel 3. 3. Tabel nilai *wavenumber* (cm^{-1}) dari beberapa ikatan atom^[38]

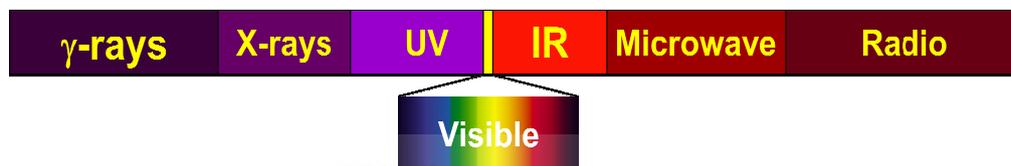
<i>Wavenumber</i> (cm^{-1})	<i>IR band assignment</i>
1652-1637	<i>Amide I: C=O, C-N, N-H</i>
1550-1540	<i>Amide II: N-H, C-N</i>
1460-1454	<i>C-H: CH₂ (scissor)</i>
1400-1390	<i>C-O: $\nu_s(\text{COO}^-)$</i>
1316-1306	<i>Amide III: C-N, N-H, C=O</i>
1240	<i>Metal-complexed P=O</i>
1220	<i>Hydrated P=O</i>
1168	<i>$\nu(\text{C-O})$</i>
1112-1114	<i>C-O-P, P-O-P, ring vibrations</i>
1126-1119, 1085	<i>C-O-C, C-C, C-O ring vibrations</i>
1040-1035, 1020	<i>(sugars)</i>
750-200	<i>MnO_x stretching, bending, and wagging vibrations (750-600: Mn-O stretching; 600-450: Mn-O bending; 450-200: Mn-O wagging)</i>
650-450	<i>CH₂ vibrations of polysaccharides</i>

Tabel 3.3 tersebut memuat nilai *wavenumber* yang dapat dijadikan acuan dalam mengidentifikasi ikatan-ikatan dari komponen-komponen yang menyusun suatu material.

3.5.4. Pengujian Ultraviolet-Visible Spektroskopi

Tahapan berikutnya adalah pengujian karakteristik penyerapan (absorbansi) sampel dengan UV-Vis spektroskopi. UV-Vis spektroskopi

digunakan untuk mengukur panjang gelombang dan intensitas penyerapan sinar UV dan cahaya tampak. Rentang energi UV-Vis adalah 1.2-6.2 eV dengan panjang gelombang 800-200 nm. Gambar berikut menunjukkan rentang pengujian UV-Vis ini.



Gambar 3. 7. Rentang pengujian UV-Vis Spektroskopi^[11]

Gambar 3.7 tersebut menunjukkan pengujian dilakukan pada rentang 800-200 nm, yaitu pada sinar ultraviolet dan cahaya tampak. Pengujian ini dilakukan pada Laboratorium Afiliasi Departemen Kimia FMIPA UI. Menurut SOP dari laboratorium, tidak terdapat acuan banyak dari sampel pengujian yang dibutuhkan. Acuan yang digunakan adalah sampel tersebut dapat menutupi seluruh bagian alas wadah sampel pengujian pada alat UV-Vis spektroskopi tersebut.

Pengujian ini dilakukan untuk mengetahui nilai estimasi energi celah pita dari masing-masing sampel. Estimasi tersebut dilakukan dengan menggunakan grafik hubungan nilai $(F_r)^2$ terhadap nilai $h\nu$. Nilai F_r tersebut didapatkan dengan mengolah data reflektansi sampel dengan menggunakan persamaan Kubelka-Munk, yaitu sebagai berikut.

$$(F_r)^2 = \left(\frac{1 - R}{2R} \right)^2 \quad (3.4)$$

Dimana $(F_r)^2$ adalah hasil kalkulasi nilai reflektansi dengan menggunakan persamaan Kubelka-Munk; R adalah nilai reflektansi dari sampel. Hasil tersebut di-plot ke dalam grafik hubungan antara nilai $(F_r)^2$ terhadap nilai energi celah pita ($h\nu$).

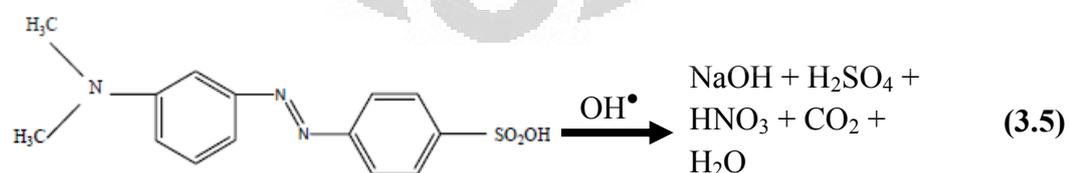
Nilai energi celah pita sampel tersebut didapatkan dengan melakukan ekstrapolasi dari bagian grafik yang membentuk garis lurus menuju sumbu x ($y=0$). Titik perpotongan garis pada sumbu x tersebut adalah nilai estimasi energi celah pita dari sampel tersebut.

3.6. Pengujian Aktivitas Fotokatalisis

Pada limbah cair, seperti limbah pada industri tekstil, banyak terkandung bahan-bahan yang dapat menjadi sumber pencemaran lingkungan ketika limbah tersebut dibuang secara langsung ke alam tanpa adanya pemrosesan terlebih dahulu. Limbah ini tergolong ke dalam limbah B3 (Bahan Berbahaya dan Beracun) karena mengandung polutan yang dapat membahayakan kesehatan manusia dan binatang sekitar serta mencemari lingkungan sekitar. Salah satu kandungan yang terbilang cukup tinggi pada limbah industri tekstil adalah pigmen (pewarna).

Pigmen ini dapat berupa senyawa organik maupun anorganik. Apabila pigmen sisa produksi ini dibuang langsung ke lingkungan, hal tersebut dapat berbahaya baik bagi manusia, binatang, dan lingkungan sekitar. Oleh karena itu dibutuhkan suatu pemrosesan dari limbah tersebut. Sehingga ketika dibuang ke lingkungan sekitar, limbah-limbah tersebut terbilang ramah lingkungan. Berangkat dari hal inilah akan dilakukan pengujian aktivitas dari fotokatalis yang peneliti buat. Dimana fotokatalis ini telah dirakayasa dengan tujuan akhir adanya peningkatan aktivitas fotokatalisisnya.

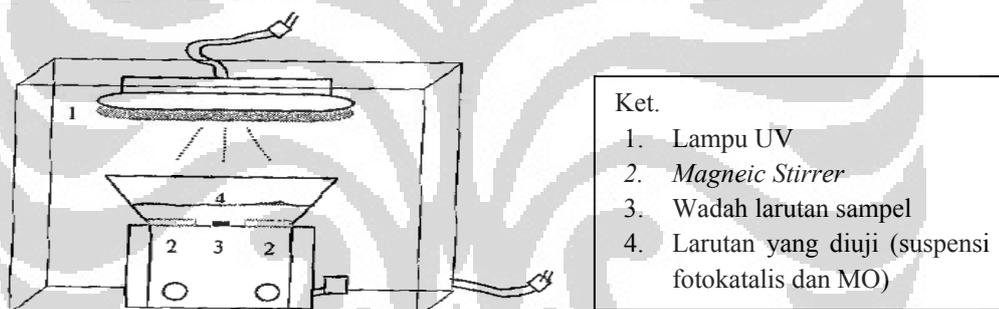
Pengujian ini dilakukan dengan menggunakan metil jingga sebagai media yang akan didegradasi oleh material fotokatalis. Metil jingga ($C_{14}H_{14}N_3NaO_3S$) adalah kelompok senyawa azo jenis p-dimethylamino-azobenzenesulfonic *acid* yang cukup banyak digunakan dalam industri tekstil. Metil jingga ini bersifat toksik, namun murah dan mudah didapatkan di lingkungan masyarakat sebagai zat pewarna.^[40] Reaksi fotokatalis pada metil jingga ditunjukkan oleh Persamaan 3.5 di bawah ini.^[41]



Persamaan 3.5 tersebut memberikan informasi mengenai struktur kimia dari metil jingga beserta produk-produk yang dihasilkan pada degradasi senyawa tersebut. Dengan adanya agen degradasi berupa OH radikal, senyawa metil jingga tersebut akan didegradasi menjadi komponen-komponen yang lebih ramah lingkungan.

Pengujian aktivitas fotokatalis ini dilakukan melalui tahapan berikut ini. Sampel pengujian aktivitas fotokatalis ini adalah sampel hasil sintesis pada penelitian ini, yaitu seng oksida *undoped*, 1, 3, 5, dan 7% *doping* Mn serta pembanding yaitu seng oksida (ZnO) dan titanium oksida (TiO₂) murni. Sampel fotokatalis sebanyak 0,04 gr disuspensikan pada 10 ml larutan metil jingga (MO). Larutan MO sebagai media pengujian berada pada pH 7. Hal ini dilakukan untuk menggambarkan tidak adanya pengaruh pada variabel lingkungan. Pengujian dilakukan di dalam sebuah wadah yang diletakkan di atas *magnetic stirrer*. Hal ini dilakukan untuk menciptakan homogenisasi hasil reaksi fotokatalisis sampel material fotokatalis terhadap MO.

Berikut adalah skema yang menunjukkan reaktor untuk pengujian aktivitas fotokatalisis yang digunakan pada penelitian kali ini.



Gambar 3. 8. Skema susunan alat dan bahan pengujian aktivitas fotokatalisis

Gambar 3.8 di atas memberikan gambaran mengenai rancangan pengujian aktivitas fotokatalisis sampel. Pengujian aktivitas fotokatalisis ini didesain untuk dilakukan dalam suatu ruang yang gelap dengan menggunakan bantuan suatu kotak kayu atau kardus dengan ukuran tertentu. Hal ini dilakukan untuk mencegah adanya sinar lain yang masuk selain sinar UV. Sehingga didapatkan kondisi penyinaran yang optimal dan pengaruh lingkungan dapat dikontrol. Alat dan bahan pada pengujian disusun seperti yang ditunjukkan pada gambar 3.10 di atas.

Proses fotokatalisis dilakukan dalam rentang waktu tertentu. Sebanyak 0,04 gr serbuk fotokatalis dilarutkan ke dalam 10 ml larutan MO membentuk sebuah suspensi serbuk di dalam larutan tersebut. Campuran antara larutan MO dengan fotokatalis ini dibuat secara terpisah menurut satuan waktu. Pengujian sampel ini

dilakukan pada jeda waktu dengan interval yang tetap; 10, 20, 30, 40, dan 50 menit. Sampel yang telah diuji dimasukkan ke dalam sebuah botol *fial* yang berwarna gelap dan diberi label sesuai waktu pengujian.

Konsentrasi dari larutan MO pada sampel-sampel hasil penyinaran UV tersebut kemudian dipantau dengan jalan mengukur absorbansi maksimum dari MO dengan spektroskopi UV-Vis. Hasil pengujian tersebut dibandingkan dengan data pengujian sampel sebelum diberi penyinaran UV. Persentase degradasi fotokatalisis dari MO tersebut dihitung dengan menggunakan persamaan 3.6 di bawah ini.

$$P = \frac{A_0 - A_t}{A_0} \times 100\% \quad (3.6)$$

Dimana P adalah persentase degradasi fotokatalisis larutan; A_0 adalah absorbansi dari campuran suspensi fotokatalis pada larutan MO sebelum disinari UV; A_t adalah absorbansi maksimum dari campuran suspensi fotokatalis pada larutan MO setelah t menit.

BAB 4

HASIL PENELITIAN DAN PEMBAHASAN

Dalam bab ini akan dibahas hasil-hasil yang diperoleh selama pelaksanaan penelitian, yang meliputi tahapan preparasi larutan prekursor, sintesis material fotokatalis $Mn_xZn_{(1-x)}O/zeolit$ alam dan karakterisasinya terkait dengan ukuran kristalit, energi celah pita, dan komposisi kimia dari material fotokatalis tersebut, dan juga hasil pengujian aktivitas fotokatalisis dari material fotokatalis tersebut. Secara umum pembahasan ini didasarkan atas tiga cakupan besar bahasan, yaitu proses sintesis serbuk fotokatalis, serbuk fotokatalis dan karakterisasinya, dan pengujian aktivitas fotokatalisis dari serbuk fotokatalis.

4.1. Sintesis Serbuk Fotokatalis $Mn_xZn_{(1-x)}O/zeolit$ alam

Dalam melakukan sintesis material fotokatalis $Mn_xZn_{(1-x)}O/zeolit$ alam ini, digunakan teknik presipitasi kimiawi basah. Keistimewaan utama dari teknik ini adalah kemampuan dalam mengontrol mekanisme dan kinetika dari tiap-tiap tahapan reaksi kimia yang terjadi. Dengan kata lain, pengontrolan dan modifikasi setiap tahapan dalam teknologi presipitasi dapat mempengaruhi bentuk akhir dari material yang dihasilkan. Metode presipitasi merupakan alternatif yang menarik terhadap metode lain yang telah dikembangkan sebelumnya dalam proses sintesis keramik karena banyak alasan, yaitu: temperatur sintesis yang rendah, peralatan yang digunakan sederhana, proses yang sederhana, dan kemudahan dalam mengontrol setiap tahapan proses.^[29] Tetapi metode ini memiliki kelemahan yaitu produk yang dihasilkan memiliki kemungkinan mengandung kontaminan, kristalinitas yang rendah, dan proses yang lama sehingga produk yang dihasilkan kurang memenuhi syarat apabila diaplikasikan di bidang teknologi.

Penelitian kali ini terfokus kepada preparasi teknik presipitasi dari partikel $Mn_xZn_{(1-x)}O/zeolit$ alam menggunakan NaOH sebagai sumber alkalin (pembasa). Teknik ini telah banyak digunakan oleh para peneliti untuk mendapatkan material fotokatalis, seperti Daneshvar et. al.,^[30] M.S. Sayed-Dorraji et. al.,^[31] dan Mohammad A. Behnajady et. al.,^[32]. Diharapkan dengan menggunakan teknik ini akan terbentuk presipitat berupa $Mn_xZn_{(1-x)}O/zeolit$ alam *spherical* di dalam

campuran prekursor tersebut. Massa dari bahan-bahan yang digunakan sebagai prekursor didapatkan dengan melakukan perhitungan stoikiometri dari campuran yang diinginkan. Stoikiometri tersebut menggunakan Persamaan (3.1) untuk sintesis material fotokatalis MZA 0 dan (3.2) untuk sintesis material fotokatalis MZA 1, 3, 5, dan 7. Sampel ZN dan TI tidak disintesis pada penelitian ini, namun menggunakan sampel dan data ZN dan TI dari penelitian terdahulu. Dengan catatan bahwa proses sintesis yang digunakan untuk mensintesis kedua sampel tersebut adalah sama. Sehingga perbandingan dengan kedua sampel tersebut dapat dilakukan.

Dalam penelitian ini digunakan dua buah *beaker glass*, yaitu *beaker glass* 1 untuk campuran $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (untuk yang *undoped* tidak ada), dan zeolit alam dan *beaker glass* 2 untuk pembasa NaOH. Tahapan selanjutnya adalah proses pencampuran awal dari *beaker glass* 1 yang berisi $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (untuk yang *undoped* tidak ada), dan zeolit alam. Hal ini dilakukan dengan menggunakan alat *ultrasonic cleaner*. Alat tersebut ditunjukkan pada Gambar 4.1 di bawah ini.



Gambar 4. 1. Pencampuran prekursor dengan *ultrasonic cleaner*

Penggunaan alat tersebut pada tahapan pencampuran ini didasarkan pada penelitian dari Mohammad A. Behnajady et. al.,^[32] dimana pencampuran dengan menggunakan gelombang *ultrasonic* menghasilkan aktivitas fotokatalisis yang lebih baik dibandingkan dengan pencampuran secara mekanik (*mechanical stirring*). Penggunaan gelombang ultrasonik diharapkan dapat memecah ikatan

dari masing-masing bahan sehingga proses pencampuran menjadi lebih mudah. Diharapkan bahwa proses pencampuran ini menjadi lebih efektif dan tersebar secara merata pada seluruh bagian sampel.

Tahapan selanjutnya adalah pencampuran antara larutan pada *beaker glass* 1 dengan pembasa NaOH pada *beaker glass* 2. Proses pengadukan dilakukan dengan menggunakan *magnetic stirrer* dan *magnetic bar*. Proses ini dilakukan pada temperatur ruang dengan menggunakan skala kecepatan *magnetic stirrer* ± 3 . Penuangan ini dilakukan secara perlahan melalui dinding dari *beaker glass* 1. Pada saat penuangan ini dilakukan akan terlihat adanya endapan berwarna keruh terbentuk. Berikut adalah gambar tahapan pengadukan beserta endapan yang terbentuk di dalam *beaker glass* 1.



Gambar 4. 2. Proses pengadukan dengan *magnetic stirrer*

Gambar 4.2 tersebut menunjukkan adanya endapan keruh yang terbentuk ketika pembasa dimasukkan ke dalam *beaker glass* 1. Endapan tersebut diperkirakan adalah material fotokatalis yang terbentuk pada sintesis ini. Setelah campuran terlihat berwarna homogen, dilakukan pengecekan akan nilai pH dari campuran tersebut, dimana pH adalah 13. Penggunaan pH ini didasarkan atas penelitian dari Kamellia Nejadi et. al.,^[33] bahwa pH basa ini kondusif untuk mendapatkan material fotokatalis sampel.

Endapan keruh tersebut adalah material fotokatalis sampel. Endapan yang terbentuk tersebut berwarna keabu-abuan. Endapan tersebut ditunjukkan oleh Gambar 4.3 di bawah ini.



Gambar 4. 3. Endapan keabuan hasil proses presipitasi

Warna abu-abu pada endapan tersebut menjadi semakin kuat (semakin tua) dengan meningkatnya konsentrasi mangan. Hal ini menjadi indikasi awal adanya peningkatan dari konsentrasi logam mangan dalam sampel material fotokatalis. Dalam sintesis ini zeolit alam dijadikan sebagai variabel yang tetap, yaitu 1 gram untuk tiap sampel. Selain itu, warna endapan yang timbul dari sampel MZA 0 (*undoped*) menunjukkan warna putih. Tiga hal tersebut dapat diartikan bahwa sampel yang disintesis adalah benar terdapat adanya mangan dalam konsentrasi tertentu. Semakin besar konsentrasi dari mangan dalam sampel, maka semakin kuat (tua) warna abu-abu pada serbuk yang dihasilkan. Warna sampel dapat dijadikan indikasi dari adanya keberadaan suatu kandungan dalam sampel, Dalam penelitian ini warna abu-abu adalah indikasi adanya logam mangan pada material fotokatalis tersebut.

Tahapan berikutnya adalah proses pengendapan untuk memisahkan suspensi material fotokatalis yang didapatkan dengan pelarut aquades. Proses pengendapan ini dilakukan dalam dua tahap, yaitu pengendapan dengan memanfaatkan gravitasi dan menggunakan bantuan alat sentrifugasi. Pemisahan melalui pemanfaatan gravitasi dapat dilihat pada Gambar 4.3 di atas. Diharapkan bahwa terdapat adanya pemisahan pada suspensi campuran sampel, yaitu endapan

material fotokatalis sampel yang merupakan fraksi berat berada di bagian bawah campuran akibat pengaruh gaya gravitasi. Endapan yang telah dipisahkan dari pelarutnya tersebut kemudian diendapkan kembali menggunakan bantuan alat sentrifugasi. Hal ini dilakukan agar proses pemisahan tersebut terjadi secara maksimal. Sehingga didapatkan sampel yang bebas dari pelarut.

Endapan yang didapatkan kemudian dipindahkan ke dalam tabung pengendap tempat proses *ageing* dilakukan. Proses pemasukan dilakukan dengan hati-hati dengan bantuan spatula untuk mencegah hilangnya sampel. Proses ini dilakukan selama ± 40 jam (≈ 2 hari) pada temperatur kamar. Sampel yang telah di *ageing* di dalam tabung pengendap kemudian dimasukkan ke dalam tabung kuarsa sebagai wadah untuk proses *drying*. Sampel terlebih dahulu dilakukan proses vakum dimana tekanan di dalam tabung sampel diturunkan hingga kondisi vakum (0 mbar). Hal ini dilakukan untuk mengeluarkan pelarut aquades yang diperkirakan masih terdapat pada endapan sampel dan juga mencegah adanya kontaminasi dari udara sekitar. Oleh karena itu, proses pengeringan dilakukan dalam kondisi hampa udara (vakum).

Proses vakum ini dilakukan dengan bantuan alat vakum. Proses ini dilakukan sebanyak 4 kali dengan antar proses vakum diselingi oleh proses *fluxing*. Proses *fluxing* dilakukan dengan menggunakan gas *inert*, yaitu argon. Proses ini dilakukan hingga 4 kali yang bertujuan untuk memastikan bahwa kondisi di dalam tabung kuarsa sudah benar-benar vakum. Proses pengeringan dilakukan selama 6 jam pada temperatur 100 °C.

Hasil yang didapatkan dari proses pengeringan tersebut adalah padatan kering sampel material fotokatalis. Padatan yang dihasilkan dari proses tersebut berbentuk tidak beraturan. Oleh karena itu padatan tersebut ditumbuk terlebih dahulu dengan menggunakan mortar dan lumpang. Proses penumbukan ini dilakukan juga dengan alasan untuk kebutuhan dalam pengujian karakterisasi serbuk sampel tersebut. Setelah ditumbuk, padatan tersebut kemudian dimasukkan ke dalam tabung *fial* secara perlahan untuk mencegah terjadinya kehilangan sampel. Serbuk yang dihasilkan tersebut dibagi-bagi sesuai kebutuhan

serangkaian pengujian karakterisasi sampel material fotokatalis tersebut dan pengujian aktivitas fotokatalisis dari sampel tersebut.

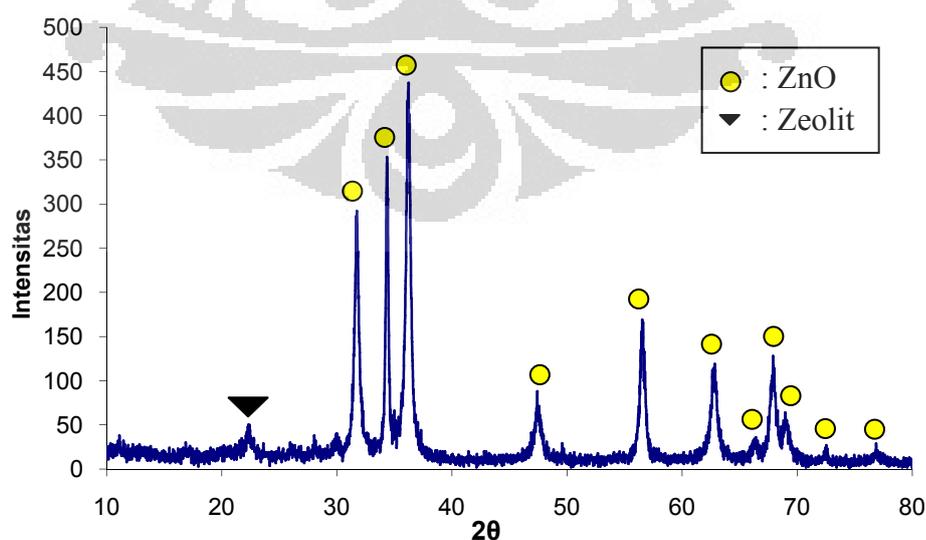
4.2. Karakterisasi Serbuk Fotokatalis $Mn_xZn_{(1-x)}O$ /zeolit alam

Serbuk sampel yang didapatkan terlebih dahulu dikarakterisasi melalui beberapa pengujian, yaitu uji XRD, uji EDX, uji UV-Vis, dan Uji FTIR. Pengujian ini dilakukan di beberapa tempat pengujian, yaitu XRD di Laboratorium Puspitek Serpong, pengujian EDX di CMPFA Departemen Metalurgi dan Material FTUI, dan pengujian UV-Vis beserta FTIR di Laboratorium Afiliasi jurusan Kimia FMIPA UI. Pengujian dilakukan menurut SOP dari masing-masing tempat pengujian, baik dari preparasi sampel, massa sampel yang dibutuhkan dalam pengujian, dan metode pengujian.

4.2.1. Analisis XRD dari Serbuk Fotokatalis $Mn_xZn_{(1-x)}O$ /zeolit alam

Pengujian ini dilakukan dengan menggunakan mesin Phillips PW 1710 *X-ray Diffractometer*, dengan radiasi monokromatik Cu $K\alpha$ ($\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$). Pengujian XRD ini dilakukan untuk 7 buah sampel, yaitu ZN, Zeolit alam, MZA 0, MZA 1, MZA 3, MZA 5, dan MZA 7. Pengujian ini menghasilkan grafik hubungan antara intensitas terhadap posisi 2θ . Dengan mengetahui posisi 2θ pada tiap puncak yang terdeteksi oleh XRD, maka dapat diketahui senyawa apa yang terbentuk dari hasil sintesis yang dilakukan.

Berikut adalah grafik hasil pengujian XRD untuk sampel MZA 1.



Gambar 4. 4. Grafik hasil pengujian XRD untuk sampel MZA 1

Gambar 4.4 menunjukkan hubungan intensitas terhadap posisi 2θ untuk sampel MZA 1. Tanda lingkaran dan panah pada grafik tersebut menunjukkan puncak-puncak yang terdeteksi pada grafik di Gambar 4.4 tersebut. Puncak-puncak yang terdeteksi yang ditandai dengan lingkaran kuning tersebut kemudian dicocokkan dengan beberapa literatur, seperti jurnal karya Y. Abdollahi et. al.,^[17] dan S. Senthilkumar, et. al.,^[35] dan didapatkan konfirmasi akan nilai 2θ pada puncak-puncak yang terbentuk beserta hubungannya terhadap adanya intensitas kristalinit sampel pada arah bidang tertentu. Berikut adalah tabel yang memuat puncak-puncak tersebut.

Tabel 4. 1. Tabel nilai 2θ dan arah bidang dari grafik hasil pengujian XRD sampel MZA 1 yang dicocokkan dengan literatur

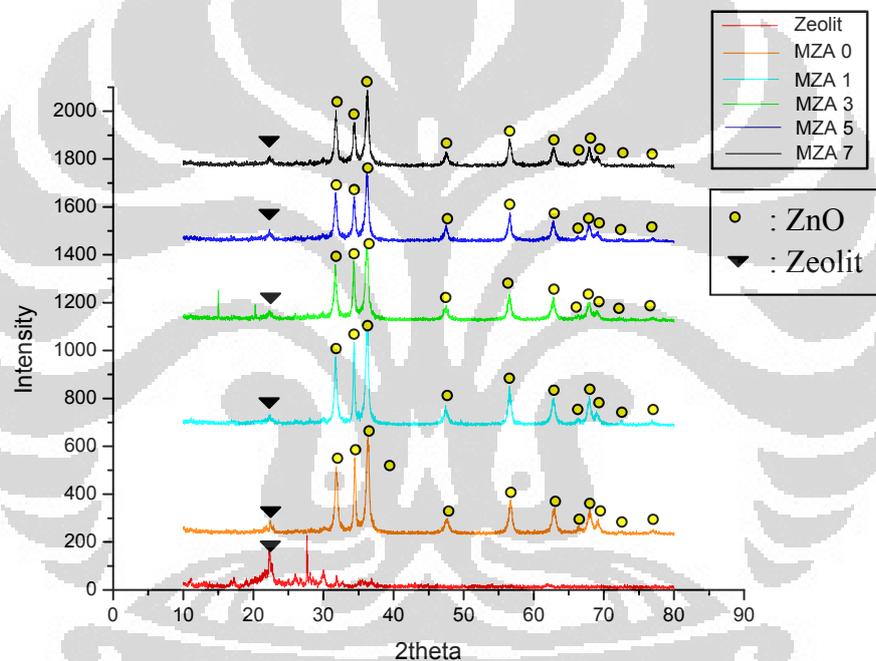
2θ (°)	Arah
31.68	(100)
34.36	(002)
36.24	(101)
47.64	(102)
56.53	(110)
62.84	(103)
66.40	(200)
67.90	(112)
68.98	(201)
72.52	(004)
76,98	(202)

Tabel 4.1 di atas memuat nilai identifikasi puncak-puncak pada sampel MZA 1 yang telah dicocokkan dengan literatur. Hasil pencocokan ini menunjukkan bahwa struktur kristal pada sampel MZA 1 adalah ZnO *wurzite*.

Selain dicocokkan dengan beberapa jurnal, grafik tersebut juga diolah dengan menggunakan program *Material Analysis Using Diffraction* (MAUD), yang kemudian dicocokkan dengan data literatur yang terdapat pada jurnal karya Heidrun Sowa, et. al.,^[42] yang juga mengkonfirmasi bahwa struktur kristal yang terbentuk adalah ZnO *wurzite*. Hal ini juga ditegaskan oleh Y. Abdollahi et. al.,^[17]

dan S. Senthilkumar, et. al.,^[35] dalam penelitiannya, bahwa sintesis ZnO di-*doping* dengan ion Mn^{2+} akan menghasilkan puncak dengan karakteristik intensitas yang tinggi yang berhubungan dengan bidang (100), (002), (110), dan intensitas yang lebih rendah pada (102), (110), (103), (200), (112), (201) yang mengindikasikan bahwa sampel tersebut memiliki struktur kristal ZnO *wurzite*.

Grafik-grafik hasil pengujian XRD untuk tiap-tiap sampel secara terpisah dapat dilihat pada bagian lampiran 1, yaitu grafik (a) hingga (g). Berikut adalah Gambar 4.5 yang memuat grafik perbandingan hasil pengujian untuk sampel-sampel zeolit alam, MZA 0, 1, 3, 5, dan 7.



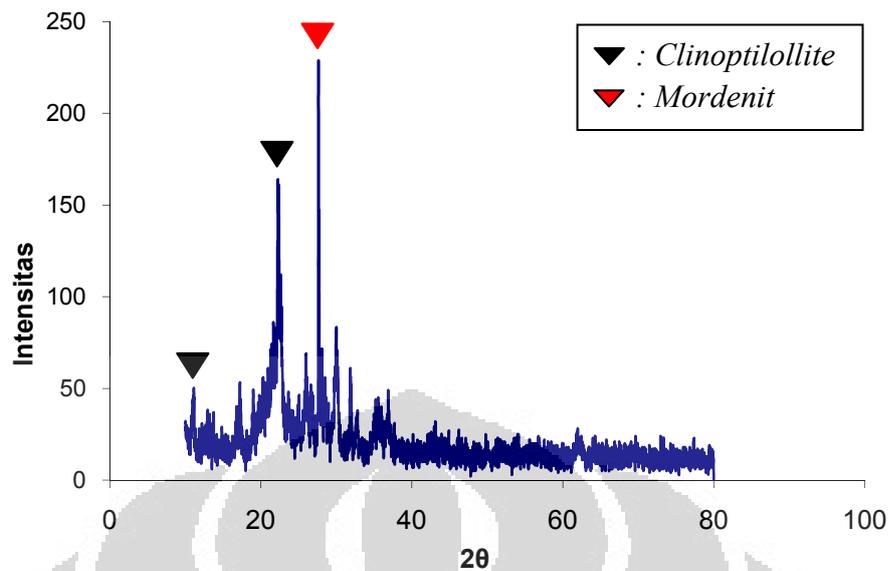
Gambar 4. 5. Grafik perbandingan hasil pengujian XRD sampel MZA 0, 1, 3, 5, dan 7

Perbandingan grafik XRD pada Gambar 4.5 tersebut memberikan informasi, bahwa hasil yang ditunjukkan pada grafik sampel MZA 1 juga berlaku pada grafik sampel lainnya, yaitu MZA 0, 1, 3, 5, dan 7, yang ditunjukkan oleh tanda lingkaran kuning. Terlihat pada Gambar 4.5 di atas bahwa puncak-puncak yang muncul dengan posisi 2θ tertentu pada sampel MZA 1 juga muncul pada grafik sampel lainnya. Hal ini mengindikasikan bahwa struktur kristal yang terbentuk pada sampel-sampel tersebut adalah sama dengan sampel MZA 1, yaitu ZnO *wurzite*.

Grafik hasil XRD dari tiap sampel pada Gambar 4.5 tersebut memberikan fakta lain, bahwa tidak terdapat adanya puncak yang mengindikasikan terbentuknya struktur lain dari komponen *doping* yang ditambahkan pada sampel yang disintesis, dalam hal ini adalah logam mangan. Hal ini menunjukkan bahwa logam Mn tersebut mensubstitusi Zn tanpa merubah struktur kristal yang terbentuk pada sampel tersebut. Hal ini terjadi akibat konsentrasi logam yang di-*doping* terbilang rendah, yaitu maksimum penambahan sebesar 7%. Penelitian dari Xiyang Ma, et. al.,^[43] menyatakan bahwa fasa kedua terbentuk pada material seng oksida yang di-*doping* oleh logam mangan terbentuk pada persentase penambahan mangan sebesar 10%. Penelitian ini menunjukkan kesesuaian bahwa pada penelitian ini fasa baru terkait logam mangan tidak terbentuk.

Hal ini juga didukung oleh beberapa penelitian, seperti Y. Abdollahi et. al.,^[17] dan S. Senthilkumar, et. al.,^[35], yang juga menyatakan bahwa mangan yang ditambahkan pada seng oksida akan mensubstitusi atom Zn pada struktur kristal yang terbentuk. Secara struktural, berdasarkan literatur didapatkan bahwa jari-jari ionik dari ion Zn^{2+} adalah 88 pm sedangkan untuk ion Mn^{2+} adalah 83 pm.^[44] Substitusi atom dari kedua komponen dapat terjadi apabila nilai toleransi perbedaan jari-jari atom sebesar maksimal 15%. Hal ini mendukung fakta tersebut bahwa mangan yang di-*doping* pada seng oksida tersebut mensubstitusi atom seng tanpa merubah struktur kristal yang terbentuk. Selain itu, penambahan logam mangan hingga persentase 7% tidak menciptakan fasa baru yang terkait dengan logam mangan yang di-*doping* tersebut.

Berikut adalah Gambar 4.6, yaitu grafik hasil XRD untuk zeolit alam yang digunakan pada penelitian ini.



Gambar 4. 6. Grafik hasil pengujian XRD untuk sampel zeolit alam

Grafik pada Gambar 4.6 tersebut menunjukkan adanya puncak-puncak dengan intensitas tertentu, dimana puncak-puncak tersebut dapat memberikan informasi mengenai jenis zeolit alam pada penelitian ini. Pada grafik tersebut muncul beberapa puncak dari zeolit alam jenis *mordenit*, yaitu pada 2θ $27,71^{\circ}$ yang ditunjukkan oleh tanda panah berwarna merah. Sedangkan puncak dengan posisi 2θ $22,33^{\circ}$ dan $11,11^{\circ}$ yang ditunjukkan oleh tanda panah berwarna hitam menginformasikan zeolit alam jenis *clinoptilollite*. Hal ini berdasarkan penelitian karya Is Fatimah, et. al.,^[23] yang menyatakan bahwa puncak dengan posisi 2θ $9,88^{\circ}$, $11,19^{\circ}$, $22,36^{\circ}$, dan $22,5^{\circ}$ menunjukkan adanya mineral zeolit alam *clinoptilollite* dan posisi 2θ $9,77^{\circ}$, $26,25^{\circ}$, dan $27,68^{\circ}$ untuk zeolit alam *mordenit*.

Tanda lingkaran kuning pada Gambar 4.4 telah memberikan konfirmasi akan struktur ZnO *wurzite* yang terbentuk pada sampel MZA 1. Terdapat satu buah puncak, yang ditandai dengan anak panah berwarna hitam, yang bukan merupakan puncak dari struktur tersebut, yaitu berada pada posisi 2θ sebesar $22,32^{\circ}$. Perbandingan grafik XRD dari seluruh sampel pada Gambar 4.5 juga menunjukkan bahwa puncak tersebut muncul di setiap sampel yang disintesis, yaitu MZA 0, 1, 3, 5, dan 7. Melihat fakta tersebut menunjukkan bahwa puncak yang ditandai dengan panah hitam tersebut muncul dari material yang ditambahkan kepada seluruh sampel yang disintesis.

Perbandingan kemudian dilakukan terhadap zeolit alam yang ditambahkan ke seluruh sampel dalam jumlah yang tepat yang ditunjukkan pada Gambar 4.5. Perbandingan tersebut menunjukkan bahwa puncak yang muncul pada sampel yang disintesis tersebut, tepat dengan puncak yang terdapat pada sampel zeolit alam yang ditandai dengan anak panah berwarna hitam yang berada pada posisi 2θ $22,33^{\circ}$. Hal ini mengindikasikan bahwa puncak tersebut berasal dari komponen yang terdapat pada zeolit alam. Puncak dengan posisi 2θ pada zeolit alam tersebut diidentifikasi sebagai puncak dari zeolit alam jenis *clinoptilollite*. Hal ini berdasarkan penelitian karya Is Fatimah, et. al.,^[23] yang menyatakan bahwa puncak dengan posisi 2θ $9,88^{\circ}$, $11,19^{\circ}$, $22,36^{\circ}$, dan $22,5^{\circ}$ menunjukkan adanya mineral zeolit alam *clinoptilollite*. Hal ini juga mengindikasikan keberadaan zeolit alam pada serbuk fotokatalis yang disintesis pada penelitian ini. Selain itu, hal ini menegaskan bahwa mayoritas zeolit alam yang digunakan pada penelitian ini adalah berasal dari jenis *clinoptilollite*.

Untuk mengetahui besar kristalit dari material fotokatalis yang disintesis pada penelitian ini, perlu diketahui besar pelebaran atau *broadening* (B) sampel setelah ditembakkan sinar x. Dengan menggunakan program peakfit, didapatkan nilai pelebaran total tersebut yang disebut dengan *full width at half maximum* (FWHM). Disebabkan oleh adanya variabel instrumen dalam penentuan nilai *broadening* suatu kristal maka perlu dilakukan usaha untuk mengeliminasi atau meminimalisasi variabel tersebut, yang dirumuskan sebagai berikut.

$$B_r = B_{\text{total}} - B_{\text{instrumen}} \quad (4.1)$$

dimana B_{total} merupakan FWHM yang terbaca oleh program Peakfit.

Setelah mengetahui nilai *broadening* dari semua puncak maka didapat konstanta persamaan garis, hasil ekstrapolasi semua titik tersebut. Nilai konstanta tersebut yang akan digunakan untuk menghitung estimasi besar kristalit menggunakan turunan dari Persamaan Scherrer yang ditunjukkan pada persamaan di bawah ini.

$$t = k\lambda / c \quad (4.2)$$

dimana t adalah ukuran kristalit yang terbentuk, k adalah tetapan Scherrer (0.89), λ adalah panjang gelombang sinar-x, yaitu 0.154056 nm, dan c adalah nilai konstanta hasil grafik pelebaran puncak difraksi.

Tabel 4.2 di bawah ini memuat data-data tersebut beserta nilai estimasi ukuran kristalit hasil kalkulasi dengan menggunakan Persamaa 4.2 tersebut.

Tabel 4. 2. Hasil kalkulasi nilai estimasi ukuran kristalit dari sampel

Sampe	c	k	λ	Ukuran kristalit $t = k \lambda / c$ (nm)
ZN	0,005	0.89	1.5406×10^{-10}	27,423
MZA 0	0,007	0.89	1.5406×10^{-10}	19,59
MZA 1	0.007	0.89	1.5406×10^{-10}	19,5876
MZA 3	0,008	0.89	1.5406×10^{-10}	17,139
MZA 5	0,011	0.89	1.5406×10^{-10}	12,465
MZA 7	0,012	0.89	1.5406×10^{-10}	11,426

Tabel tersebut menunjukkan bahwa semakin meningkatnya konsentrasi mangan yang di-*doping* menunjukkan kecenderungan untuk menurunnya nilai ukuran kristalit yang terbentuk. Hal ini juga terlihat pada penelitian yang dilakukan oleh Y. Abdollahi et. al.,^[17], dimana ukuran kristalit material fotokatalis yang dibuatnya menurun seiring dengan meningkatnya persentase mangan.

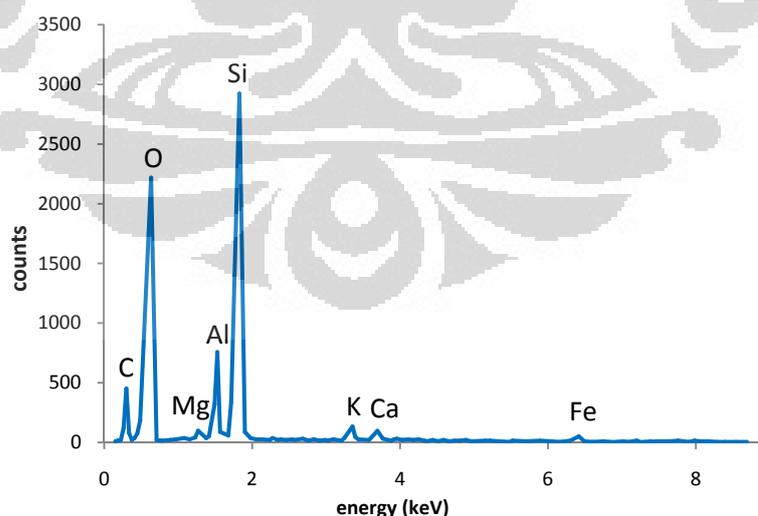
Penurunan nilai kristalit ini terjadi akibat adanya perbedaan dari jari-jari ionik dari masing-masing logam. Tabel periodik menunjukkan bahwa posisi logam Zn berada di sebelah kanan logam Mn, dimana semakin ke kanan maka nilai jari-jari logam akan memiliki kecenderungan semakin besar. Berdasarkan literatur, didapatkan bahwa jari-jari ionik dari ion Zn^{2+} adalah 88 pm sedangkan untuk ion Mn^{2+} adalah 83 pm.^[44] Perbedaan ini mengakibatkan ukuran kristalit yang terbentuk akan berbeda. Ukuran kristalit yang terbentuk akan semakin kecil diakibatkan oleh nilai jari-jari ionik dari logam Mn yang lebih kecil dibandingkan dengan logam Zn.

Ketika persentase penambahan logam mangan tersebut semakin meningkat, hal ini diartikan bahwa akan semakin banyak kemungkinan adanya substitusi logam Zn oleh logam Mn tersebut. Sehingga, atom seng yang tersubstitusi oleh logam atom mangan pada struktur kristal yang terbentuk tersebut juga akan meningkat. Hal ini akan berdampak pada menurunnya ukuran kristalit seiring dengan meningkatnya persentase penambahan logam mangan tersebut. Hal ini mengindikasikan bahwa *doping* dengan logam mangan dapat digunakan untuk mengontrol ukuran kristalit.

4.2.2. Analisis EDX dari Serbuk Fotokatalis $Mn_xZn_{(1-x)}O$ /zeolit alam

Pengujian EDX dilakukan di *Center of Material Processing and Failure Analysis* Departemen Metalurgi dan Material FTUI. Pengujian EDX ini dilakukan pada tiga titik terpisah sebagai data pembandingan. Pengujian ini dilakukan untuk mengetahui komposisi penyusun dari material fotokatalis yang disintesis pada penelitian ini. Hal ini dilakukan karena dalam penelitian ini terdapat adanya variasi konsentrasi ion logam yang di *doping* pada semikonduktor ZnO tersebut. Sehingga dapat dikonfirmasi akan unsur-unsur penyusun dari material fotokatalis yang disintesis pada penelitian ini.

Berikut adalah grafik hasil pengujian EDX pada sampel zeolit alam.

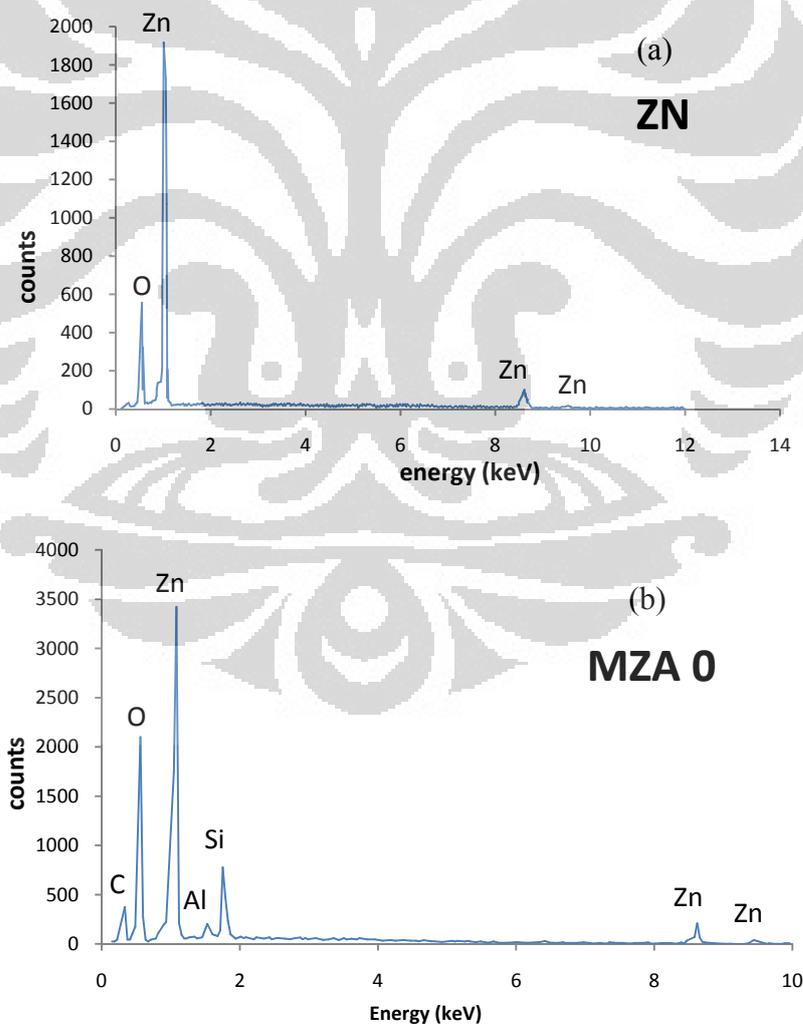


Gambar 4. 7. Grafik pengujian EDX untuk sampel zeolit alam

Gambar 4.7 di atas menunjukkan hasil pengujian EDX untuk sampel zeolit alam yang digunakan dalam penelitian ini. Terlihat bahwa tiga komponen dominan

dalam zeolit alam ini adalah silikon (Si), aluminium (Al), dan oksigen (O). Hal ini adalah sesuai dengan dasar teori yang telah dijelaskan pada bab 2, bahwa zeolit adalah material aluminosilikat (AlSiO_4) dengan kation-kation yang dapat dipertukarkan. Kation-kation ini terlihat pada adanya logam-logam Kalium (K), Natrium (Na), dan Magnesium (Mg). Pada zeolit ini terkandung juga unsur-unsur lain, seperti Karbon (C). Komposisi zeolit alam ini akan bervariasi karena pembentukan zeolit ini terjadi secara alamiah. Sehingga sulit untuk diprediksi komposisi kimiawi yang benar-benar tepat. Hal inilah yang menyebabkan beragamnya kandungan zeolit alam pada pengujian EDX untuk sampel MZA 0, 1, 3, 5, dan 7.

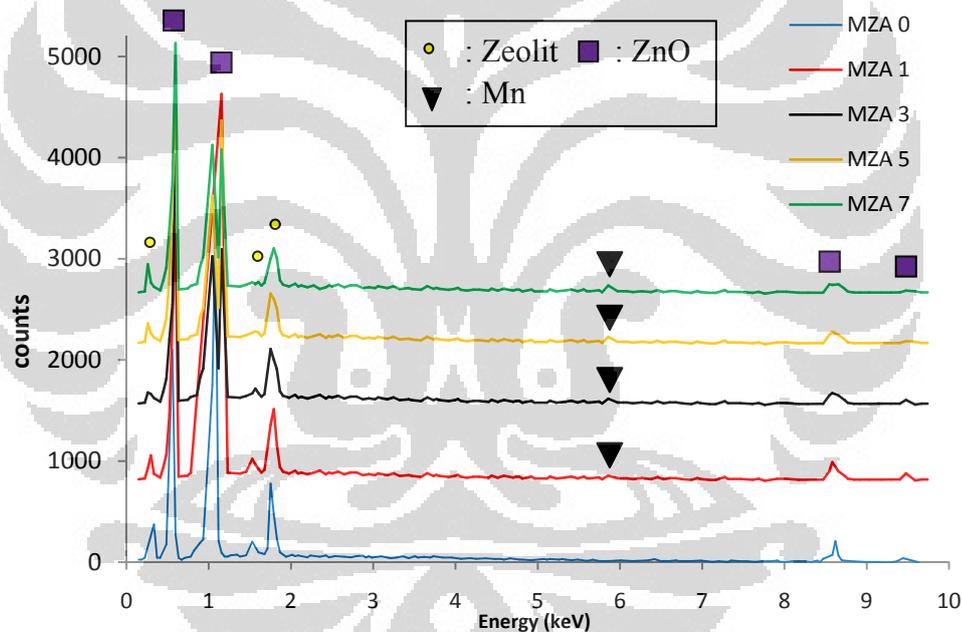
Berikut adalah grafik hasil pengujian EDX untuk sampel ZN dan MZA 0.



Gambar 4. 8. Grafik hasil pengujian EDX untuk sampel (a). ZN dan (b). MZA 0

Pada Gambar 4.8 (a), yaitu grafik sampel ZN, terlihat bahwa puncak yang muncul hanya menampilkan komponen penyusun seng (Zn) dan oksigen (O). Hal ini mengindikasikan bahwa komponen penyusun pada material fotokatalis ZN adalah murni ZnO tanpa adanya komponen-komponen lain. Pada Gambar 4.8 grafik (b), yaitu sampel MZA 0, terlihat bahwa selain adanya komponen seng dan oksigen, terdapat juga komponen utama penyusun dari zeolit alam, yaitu aluminium dan silikon, dan beberapa komponen lain dari zeolit alam seperti karbon. Hal ini menjelaskan keberadaan material zeolit alam yang ditambahkan ke dalam seng oksida tersebut.

Gambar 4.9 berikut ini menunjukkan perbandingan grafik untuk sampel MZA 0, 1,3, 5, dan 7.



Gambar 4. 9. Grafik perbandingan hasil pengujian EDX pada sampel MZA 0, 1, 3, 5, dan 7

Perbandingan puncak yang muncul pada Gambar 4.9 tersebut memperlihatkan bahwa selain komponen penyusun ZnO dan zeolit alam, juga terdapat puncak yang menggambarkan adanya kandungan logam yang di-*doping* pada sampel, yaitu logam mangan. Pada grafik di atas, logam tersebut ditunjukkan oleh anak panah berwarna hitam. Identifikasi pada grafik-grafik tersebut menunjukkan bahwa munculnya mangan ini hanya timbul pada sampel yang di-*doping*. Hal ini mengindikasikan bahwa puncak untuk logam mangan tersebut adalah kandungan

mangan yang berasal dari logam yang di-*doping* pada sampel. Dengan kata lain, logam mangan tersebut berhasil di-*doping* pada sampel MZA 1, 3, 5, dan 7. Fakta ini mendukung adanya pengaruh dari logam *mangan* yang di-*doping* pada sampel seng oksida tersebut.

Pernyataan-pernyataan di atas memberikan suatu kepastian adanya komponen-komponen yang sengaja ditambahkan pada material dasar seng oksida tersebut. Sehingga diharapkan bahwa bukti-bukti ini akan menjadi dasar dari adanya pengaruh-pengaruh yang diakibatkan adanya komponen-komponen yang telah dijelaskan sebelumnya.

4.2.3. Analisis UV-Vis dari Serbuk Fotokatalis $Mn_xZn_{(1-x)}O$ /zeolit alam

Pengujian UV-Vis dilakukan dengan menggunakan mesin UV-Vis Spectrometer seri UV-2450 buatan Shimadzu. Pengujian ini dilakukan dalam rentang panjang gelombang *ultraviolet*-cahaya tampak, yaitu dalam rentang 200 hingga 800 nm. Dari pengujian ini akan didapatkan data hubungan % reflektansi terhadap panjang gelombang penyinaran UV-cahaya tampak, yaitu dalam rentang 200-800 nm. Hasil pengujian UV-Vis untuk tiap sampel dapat dilihat pada lampiran 4 grafik (a) hingga (g). Data yang didapatkan dari pengujian ini diolah untuk mendapatkan estimasi dari nilai energi celah pita masing-masing sampel. Sehingga dapat diketahui pengaruh dari penambahan *doping* logam mangan dengan persentase penambahan yang meningkat terhadap nilai energi celah pita dari masing-masing sampel.

Estimasi tersebut dilakukan dengan menggunakan teknik Kubelka-Munk, yaitu mengolah data yang didapatkan dari pengujian UV-Vis tersebut menjadi grafik hubungan nilai $(F_r)^2$ terhadap nilai $h\nu$. Pengolahan data beserta estimasi nilai energi celah pita dari masing-masing sampel terdapat pada bagian lampiran 5.

Berikut adalah Tabel 4.3 yang memuat estimasi nilai energi celah pita dari masing-masing sampel penelitian.

Tabel 4. 3. Nilai estimasi energi celah pita beserta ukuran kristalit dari sampel

Sampel	Ukuran kristalit rata-rata (nm)	Energi celah pita (E_g) (eV)
ZN	27,423	3,38
MZA 0	19,59	3,38
MZA 1	19,5876	3,35
MZA 3	17,139	3,34
MZA 5	12,465	3,33
MZA 7	11,426	3,31

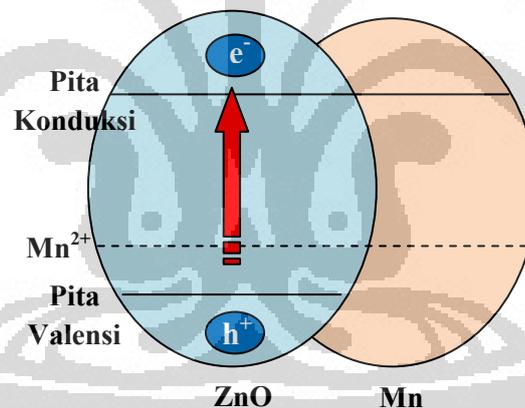
Terlihat pada Tabel 4.3 di atas bahwa nilai energi celah pita dari sampel material fotokatalis tersebut lebih tinggi dibandingkan dengan material ruah ZnO. Hal ini sesuai dengan teori, bahwa material dengan ukuran nano akan memiliki energi celah pita yang lebih besar daripada material ruahnya, dimana energi celah pita dari ZnO ruah adalah sebesar 3.07 eV. Hal ini terjadi akibat adanya pengaruh dari ukuran partikel dari sampel tersebut. Penurunan ukuran partikel dari suatu material akan menyebabkan semakin besarnya celah pita dari material tersebut. Hal ini juga dilustrasikan pada Gambar 2.2. Semakin besar lebar celah pita dalam material semikonduktor maka akan semakin besar energi yang dibutuhkan untuk terjadinya eksitasi elektron dari pita valensi menuju pita konduksi. Sehingga, nilai energi celah pita dari material tersebut akan semakin besar.

Perbandingan pada Tabel 4.3 di atas menunjukkan adanya penurunan nilai energi celah pita seiring dengan meningkatnya persentase penambahan logam mangan yang di *doping* pada sampel. Hal ini tidak sesuai dengan teori yang telah diungkapkan, bahwa semakin kecil ukuran kristalit dari suatu material, maka semakin besar nilai energi celah pitanya. Berdasarkan analisis, hal ini terkait dengan adanya *doping* logam mangan pada material fotokatalis tersebut.

Pada suatu material semikonduktor, eksitasi terjadi ketika terdapat adanya energi foton yang mengenai material tersebut, sehingga terjadi pergerakan elektron dari pita konduksi menuju pita valensi. Hal ini lebih dikenal dengan

istilah eksitasi elektron. Eksitasi ini membutuhkan nilai energi minimum untuk terjadi, dimana energi minimum tersebut akan menyebabkan terjadinya eksitasi pada bagian sisi terluar dari pita valensi menuju bagian sisi terluar dari pita konduksi. Hal ini menunjukkan ketergantungan nilai energi celah pita terhadap lebar dari celah pita tersebut, dimana semakin besar lebar celah antara pita konduksi dengan pita valensi menyebabkan energi yang dibutuhkan untuk mengeksitasi elektron akan semakin besar. Hal ini yang menyebabkan peningkatan nilai energi celah pita pada sampel material fotokatalis.

Hal tersebut akan berbeda ketika terdapat adanya *doping* dari logam tertentu pada suatu semikonduktor. Penurunan energi celah pita tersebut akan terjadi ketika lebar celah pita tersebut mengecil. Adanya *doping* logam mangan diperkirakan menyebabkan terbentuknya suatu pita celah tambahan yang berdampak pada adanya penurunan lebar celah pita untuk terjadinya eksitasi elektron. Hal itu digambarkan oleh skema pada Gambar 4.10 berikut ini.



Gambar 4. 10. Skema eksitasi elektron pada sampel yang di-*doping* logam mangan

Adanya tambahan pita baru, yang terlihat pada Gambar 4.10 tersebut, menyebabkan eksitasi dapat terjadi dari tambahan pita pada pita valensi menuju pita konduksi. Oleh karena lebar celah pita yang mengecil, energi foton yang dibutuhkan untuk mengeksitasi elektron juga akan menurun. Hal inilah yang menyebabkan terjadinya penurunan dari nilai energi celah pita sampel material fotokatalis pada penelitian ini.

Hal ini juga ditegaskan oleh beberapa penelitian, salah satunya penelitian karya Ruh Ullah, et. al.,^[18] yang menyatakan bahwa adanya *doping* mangan pada

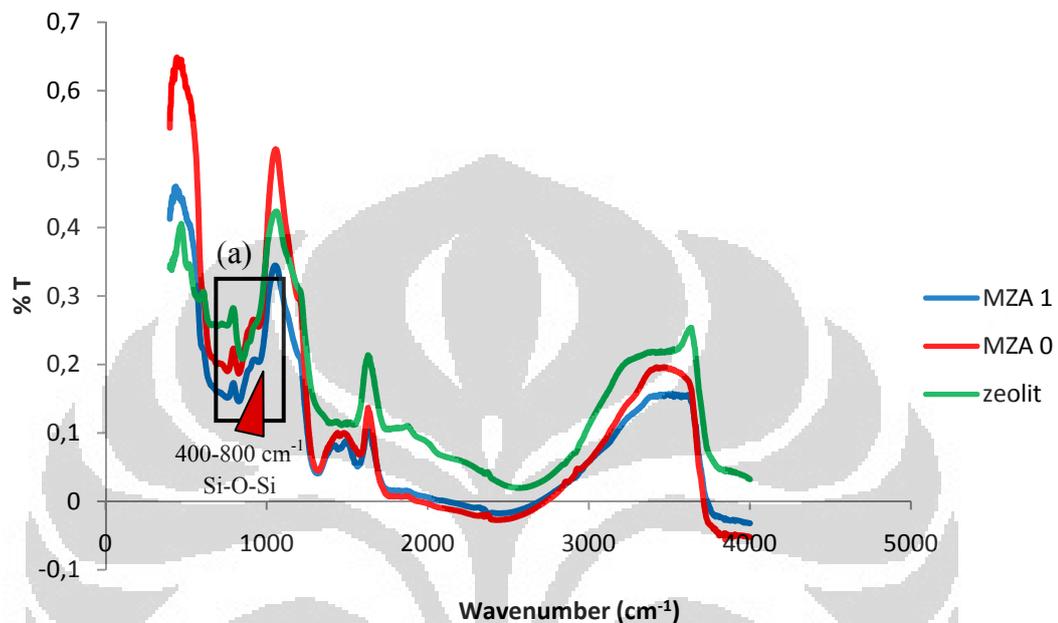
semikonduktor ZnO menyebabkan terbentuknya pita tambahan, yang ia sebut sebagai *tail states*, pada pita valensi. Adanya pita tambahan ini menyebabkan eksitasi dapat terjadi pada tingkat energi foton yang lebih rendah dan menurunkan nilai energi celah pita dari material tersebut. Penelitian lain, yaitu karya S. Senthilkumar, et. al.,^[35] dan B. Pare, et. al.,^[45] menyatakan bahwa adanya *doping* logam mangan menyebabkan peningkatan dari pita valensi yang menyebabkan lebar celah pita menyempit (mengecil). Hal ini mengakibatkan eksitasi elektron dapat terjadi pada tingkat energi foton yang lebih rendah. Hal ini juga teramati pada *doping* logam lain, yaitu logam Fe, pada semikonduktor TiO₂, yaitu penelitian karya Cheng Wang et. al.^[26]

Doping logam Mn tersebut memberikan dampak lain pada peningkatan absorbansi dari material fotokatalis ini. Ullah, et. al.,^[18] dan Xiyang Ma, et. al.,^[43] menyatakan bahwa adanya *doping* logam Mn pada ZnO akan meningkatkan *defect sites* pada struktur kristal material fotokatalis tersebut. Peningkatan *defect sites* akan berpengaruh pada peningkatan absorbansi cahaya dari material fotokatalis ini. Hal ini akan berpengaruh pada intensitas reflektansi yang dihasilkan dari pengujian UV-Vis sampel, bahwa semakin tinggi persentase *doping* Mn maka tingkat absorbansi dari material fotokatalis tersebut akan meningkat dan intensitas reflektansi pada grafik yang dihasilkan akan menurun. Hal ini tertera pada lampiran 4 gambar (b) hingga (g).

4.2.4. Analisis FTIR dari Serbuk Fotokatalis Mn_xZn_(1-x)O/zeolit alam

Pengujian FTIR ini dilakukan dengan menggunakan alat IR Prestige buatan Shimadzu pada rentang *wavenumber* 400 hingga 4000 cm⁻¹. Pengujian ini dilakukan pada 3 buah sampel, yaitu sampel zeolit, MZA 0, dan MZA 1. Hal ini dilakukan atas dasar karena hasil yang diharapkan dari pengujian ini hanya bersifat kualitatif. Oleh karena itu, diharapkan ketiga sampel dapat merepresentasikan sampel-sampel lainnya yang tidak diuji. Dari pengujian ini dihasilkan grafik % *Transmittance* (%T) terhadap *Wavenumber* (cm⁻¹). FTIR akan menghasilkan puncak-puncak absorpsi yang berhubungan dengan frekuensi vibrasi dari ikatan-ikatan atom penyusun suatu material. Sehingga, diharapkan analisis kualitatif dapat dilakukan pada sampel-sampel yang telah disintesis.

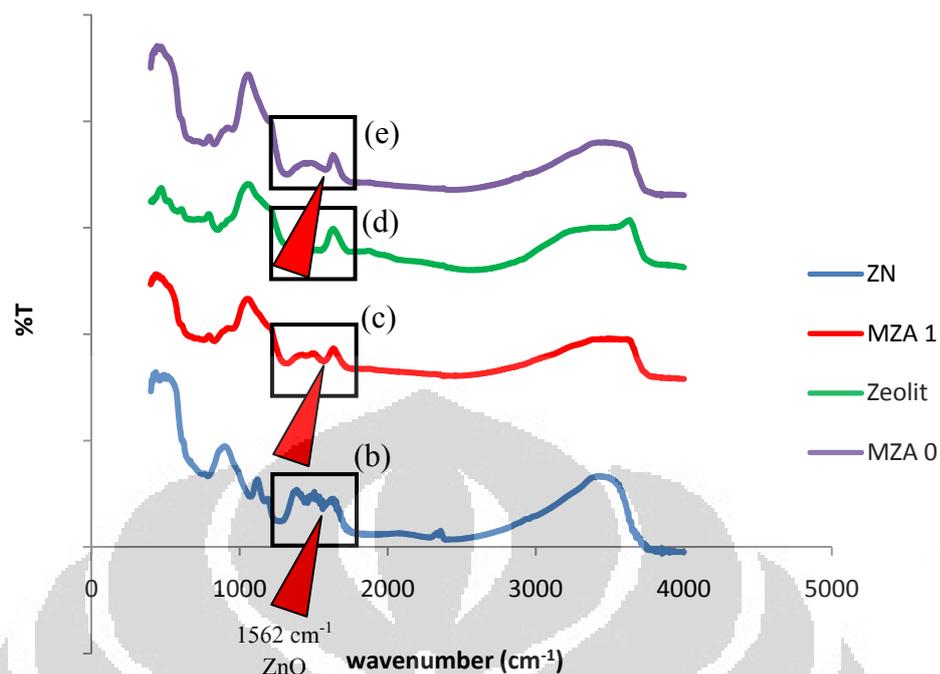
Grafik hasil pengujian FTIR untuk ketiga sampel tersebut secara terpisah dapat dilihat pada bagian lampiran 6 grafik (a) hingga (c). Berikut adalah gabungan dari ketiga grafik FTIR yang ditampilkan dalam satu sumbu pada Gambar 4.11.



Gambar 4. 11. Perbandingan grafik FTIR untuk sampel zeolit alam, MZA 0, dan MZA 1

Gambar 4.11 tersebut menunjukkan perbandingan grafik dari ketiga sampel yang diharapkan dapat memberikan beberapa informasi terkait dengan keberadaan suatu komponen dan ikatannya di dalam sampel material fotokatalis tersebut. Secara umum, terlihat bahwa grafik MZA 0 dan 1 mirip dengan grafik dari zeolit alam. Fakta berikutnya, kotak hitam (a) pada Gambar 4.11 di atas menunjukkan keberadaan zeolit pada MZA 0 dan 1 dan diperkuat dengan munculnya puncak baik pada sampel MZA 0 dan 1 serta pada sampel zeolit alam itu sendiri. Puncak tersebut adalah puncak yang lemah dan berada pada rentang keberadaan ikatan Si-O-Si *flexural vibration*, yaitu $800-400\text{ cm}^{-1}$.^[26] Hal ini semakin menguatkan fakta tersebut bahwa puncak lemah tersebut menandakan keberadaan zeolit dalam sampel.

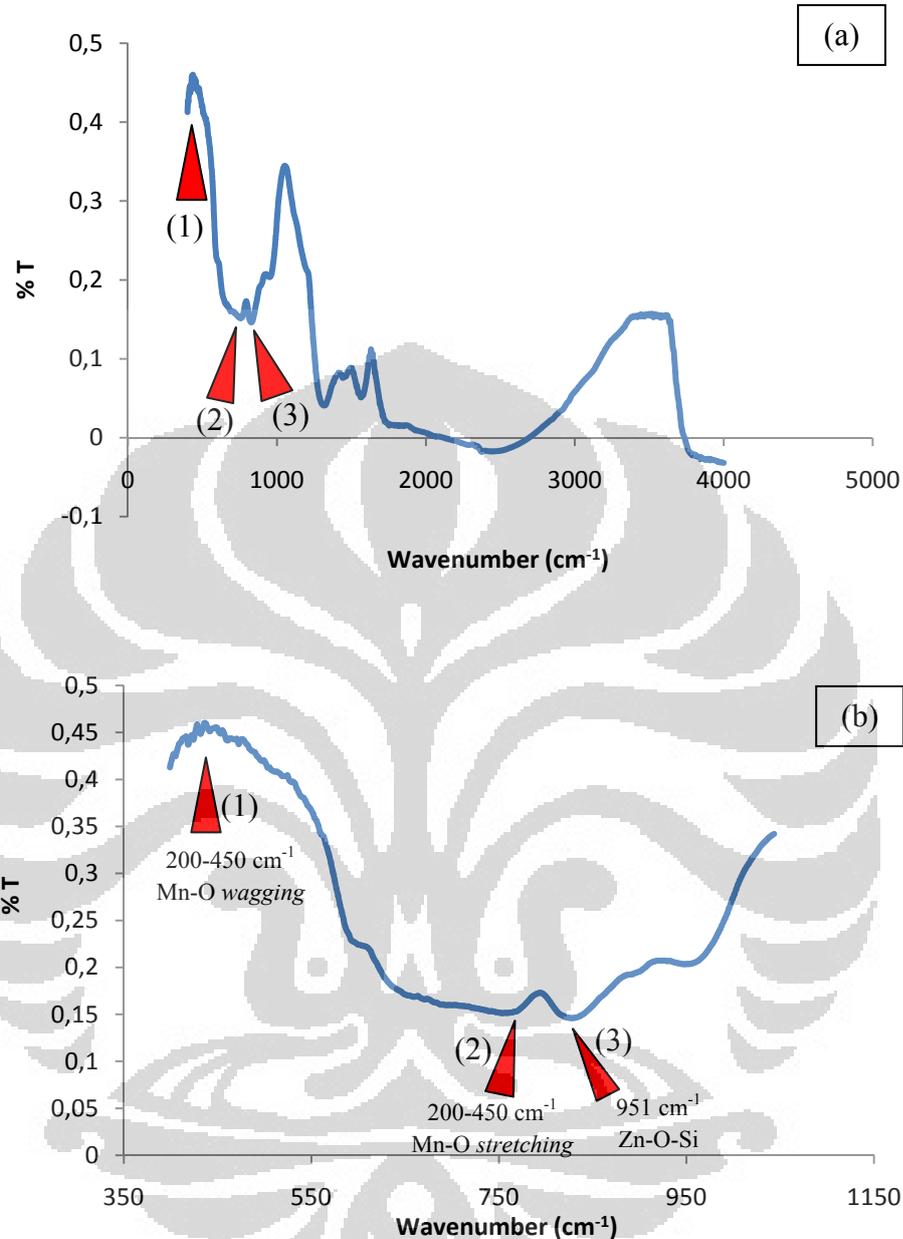
Gambar 4.12 berikut menunjukkan perbandingan grafik hasil pengujian FTIR untuk sampel zeolit alam, ZN, MZA 0, dan MZA 1.



Gambar 4. 12. Perbandingan grafik hasil pengujian FTIR untuk sampel ZN, MZA 1, dan MZA 0. Ketiga kotak hitam pada Gambar 4.12 di atas memberikan informasi tentang keberadaan komponen seng oksida. Perbandingan grafik-grafik tersebut menunjukkan bahwa puncak dengan segitiga merah pada kotak hitam (b) hanya terbentuk pada grafik MZA 0 dan 1, yang ditunjukkan pada kotak hitam (c) dan (e), sedangkan pada grafik zeolit tidak ada. Hal ini mengindikasikan bahwa komponen yang ditunjukkan oleh puncak tersebut hanya ditemui pada kedua sampel MZA 0 dan 1. Oleh karena itu, puncak tersebut adalah sebuah indikasi adanya komponen seng oksida (ZnO). Literatur menyatakan bahwa puncak pada *wavenumber* 1562 cm^{-1} terkait dengan pembentukan dari oksida ZnO.^[18] Puncak yang terbentuk pada kotak (b), (c), dan (e) telah sesuai dengan data literatur tersebut, sehingga meyakinkan bahwa puncak tersebut berhubungan dengan keberadaan komponen seng oksida.

Gambar 4.13 berikut ini menunjukkan grafik FTIR untuk sampel MZA 1, dimana (a) menunjukkan grafik FTIR secara keseluruhan dan (b) menunjukkan grafik dengan rentang *wavenumber* $399\text{-}1403\text{ cm}^{-1}$.

MZA 1



Gambar 4. 13. . Grafik FTIR untuk sampel MZA 1; (a). grafik secara keseluruhan, (b). rentang wavenumber 399-1403 cm⁻¹

Tanda panah nomor (1) dan (2) menunjukkan adanya puncak yang mengindikasikan keberadaan komponen logam mangan yang di-*doping* pada sampel tersebut. Berdasarkan Tabel 3.1^[38], didapatkan data literatur bahwa keberadaan ikatan Mn-O dapat dideteksi pada rentang wavenumber 750-200 cm⁻¹. Puncak yang ditandai dengan tanda panah nomor (1), baik pada grafik (a) maupun (b), berada pada rentang 418-432 cm⁻¹, yang mengindikasikan adanya Mn-O

wagging. Sedangkan puncak yang ditandai dengan tanda panah (2) berada pada posisi 748 cm^{-1} , yang mengindikasikan keberadaan Mn-O *stretching*. Kedua hal ini meyakinkan keberadaan logam mangan yang di-*doping* pada material fotokatalis ini. Anak panah nomor (3) pada Gambar 4.13 tersebut adalah suatu indikasi adanya ikatan yang terbentuk antara material dasar seng oksida dengan zeolit alam. Hal ini didasarkan pada penelitian karya R.Y. Hong, et. al.,^[46] bahwa *wavenumber* pada 951 cm^{-1} menunjukkan adanya vibrasi dari ikatan Zn-O-Si *symmetrical stretching*. Hal ini mengindikasikan adanya integrasi antara seng oksida dengan zeolit alam dalam material fotokatalis yang disintesis pada penelitian ini.

Dari keterangan-keterangan di atas, puncak-puncak yang terbentuk pada grafik hasil pengujian FTIR dapat dijadikan indikasi keberadaan komponen dalam suatu material. Grafik FTIR sampel di atas menyatakan keberadaan komponen seng oksida, zeolit alam, dan juga logam mangan. Dan hasil pengujian ini juga mengkonfirmasi adanya integrasi dari ketiga komponen penyusun material sampel material fotokatalis yang disintesis pada penelitian ini.

4.3. Analisis Aktivitas Fotokatalisis dari Material $\text{Mn}_x\text{Zn}_{(1-x)}\text{O}$ /zeolit alam

Pengujian ini dilakukan pada Laboraturium Kimia Industri, Dept. Fisika FMIPA UI. Pengujian ini dilakukan untuk mengetahui aktivitas fotokatalisis dari sampel fotokatalis yang disitesis pada penelitian ini dengan media degredasai berupa metil jingga. Pengujian aktivitas fotkatalisis ini dilakukan dalam rentang waktu 10, 20, 30, 40, dan 50 menit per satu buah sampel. Penyinaran dilakukan pada sampel yang terlebih dahulu diletakkan di atas sebuah *magnetic stirrer* dan diaduk dengan kecepatan ± 3 . Penyinaran ini dilakukan di dalam sebuah lemari kayu yang bagian atapnya telah dipasangan lampu UV sebanyak 5 buah@20 watt. Sehingga, total daya penyinaran lampu UV pada pengujian fotokatalisis ini sebesar 100 watt.

Pengujian terlebih dahulu dilakukan pada media degradasi yang digunakan pada penelitian ini, yaitu metil jingga. Pengujian dilakukan untuk mengetahui tingkat absorbansi maksimum pada metil jingga yang digunakan pada penelitian kali ini. Hasi dari pengujian ini, yaitu nilai panjang gelombang dengan tingkat

absorbansi maksimum dari metil jingga tersebut, akan dijadikan dasar dalam pengambilan nilai absorbansi dari sampel-sampel pengujian. Diharapkan dengan menggunakan nilai panjang gelombang yang mewakili nilai absorbansi maksimum dari metil jingga ini, tingkat absorbansi sampel fotokatalis terhadap media yang didegradasi, yaitu metil jingga, maksimal. Hal ini berarti bahwa pada panjang gelombang tersebut, metil jingga terabsorp dan terdegradasi oleh fotokatalis tersebut secara maksimal. Sehingga, dapat dilihat aktivitas fotokatalisis dari sampel fotokatalis pada tingkat yang maksimal.

Pengujian aktivitas fotokatalis dilakukan untuk tujuh buah sampel, yaitu sampel ZN, TI, MZA 0, MZA 1, MZA 3, MZA 5, dan MZA 7. Pengujian ini dilakukan untuk membandingkan aktivitas fotokatalisis dari masing-masing sampel. Sehingga diketahui bagaimana pengaruh-pengaruh dari komponen-komponen yang sengaja ditambahkan pada material fotokatalis semikonduktor seng oksida. Pengujian dilakukan dengan menggunakan media metil jingga di dalam sebuah media kotak kayu sehingga tercipta suasana penyinaran cahaya UV secara maksimum. Setelah pengujian dilakukan, sampel-sampel tersebut disimpan di dalam sebuah botol *fial* bewarna gelap.

Sampel-sampel tersebut kemudian diuji absorbansinya dengan menggunakan pengujian UV-Vis Spektrometer di Lab. Afiliasi Dept. Kimia FMIPA UI. Hasil pengujian tersebut berupa grafik hubungan nilai absorbansi terhadap panjang gelombang dari sampel yang diuji. Data absorbansi yang mewakili panjang gelombang dengan tingkat absorbansi maksimum metil jingga dari masing-masing sampel digunakan sebagai nilai A_t dari sampel, yaitu absorbansi pada t menit. Data tersebut akan dikurangi dengan nilai absorbansi awal sampel fotokatalis yang juga mewakili panjang gelombang dengan tingkat absorbansi maksimum pada larutan metil jingga tanpa penyinaran cahaya UV, yaitu data A_0 .

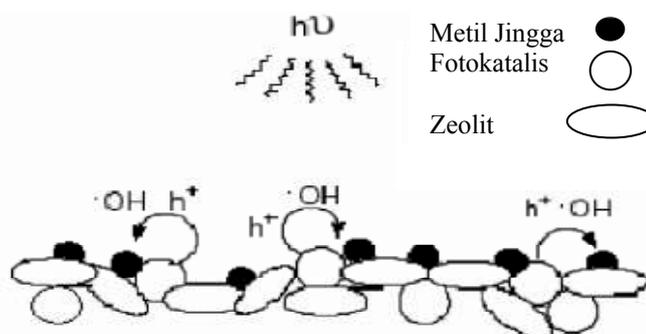
Kedua data tersebut digunakan untuk menghitung persentase degradasi (%P) sampel fotokatalis terhadap metil jingga, menurut rumus berikut ini.

$$P = \frac{A_0 - A_t}{A_0} \times 100\% \quad (4.3)$$

Dimana P adalah persentase degradasi fotokatalisis larutan; A_0 adalah absorbansi dari suspensi sampel pada larutan MO sebelum disinari UV; A_t adalah absorbansi dari suspensi sampel pada larutan MO setelah t menit penyinaran UV. Hasil perhitungan nilai persentase degradasi tersebut dimasukkan ke dalam sebuah grafik hubungan nilai % P terhadap lama penyinaran cahaya UV. Grafik-grafik tersebut yang akan dijadikan sebagai data perbandingan dari aktivitas fotokatalisis sampel terhadap media metil jingga.

Proses fotokatalisis terjadi menurut tahapan-tahapan berikut ini. Adanya energi foton dari penyinaran cahaya UV menyebabkan terjadinya eksitasi elektron dari pita valensi menuju pita konduksi yang menciptakan pasangan *electron-hole*. Pita valensi yang kehilangan elektron-elektronnya akan bermuatan positif dan dapat menghasilkan OH radikal pada permukaan fotokatalis ZnO. Sedangkan pita konduksi menjadi bermuatan negatif akibat bertambahnya elektron yang berasal dari pita valensi dapat mereduksi molekul oksigen. OH radikal adalah salah satu agen oksidator yang cukup kuat^[38] untuk dapat mendegradasi material-material polutan, dalam hal ini adalah metil jingga, yang berada dekat dengan permukaan ZnO tersebut.

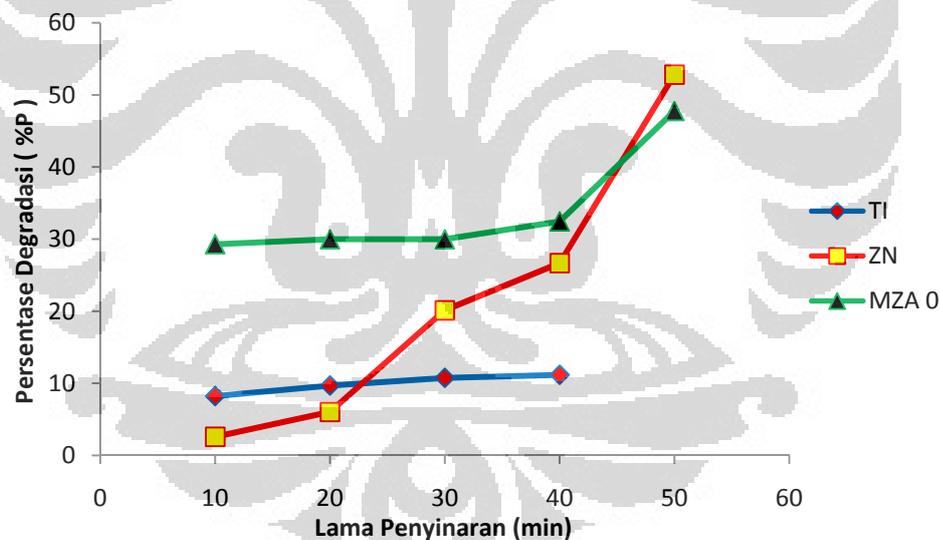
Dalam penelitian ini, digunakan zeolit alam untuk mendukung aktivitas fotokatalisis dari fotokatalis ZnO. Penggunaan zeolit alam ini didasarkan pada sifat absorbansinya yang cukup tinggi. Adanya zeolit tersebut diharapkan akan dapat menjadi sarana pendukung untuk dapat meningkatkan kontak dari fotokatalis tersebut dengan material yang akan didegradasi, dalam hal ini adalah metil jingga. Berikut adalah skema sederhana pada Gambar 4.14 yang menggambarkan aktivitas fotokatalisis dengan adanya zeolit alam tersebut.^[47]



Gambar 4. 14. Skema sederhana aktivitas material fotokatalis dengan adanya zeolit alam

Gambar 4.14 tersebut memperlihatkan bagaimana zeolit alam menjalankan fungsinya sebagai absorben untuk metil jingga, dimana metil jingga yang terserap menuju zeolit tersebut kontak dengan permukaan fotokatalis ZnO. Diperkirakan bahwa fotokatalis ZnO berada pada permukaan dari zeolit alam tersebut. Hal ini mengingat ukuran rongga-rongga zeolit alam tersebut yang sangat kecil, yaitu sekitar 0,4-0,7 nm.^[25] Hal tersebut akan menyebabkan terjadinya degradasi oleh fotokatalis ZnO yang telah teraktivasi oleh energi foton penyinaran cahaya UV dan menghasilkan OH radikal.

Perhitungan aktivitas fotokatalisis yang digambarkan oleh persentase degradasi metil jingga untuk tiap sampel dapat dilihat pada bagian lampiran 7. Berikut adalah grafik perbandingan hasil pengolahan data untuk persentase degradasi metil jingga oleh sampel MZA 0, ZN, dan TI pada Gambar 4.15 di bawah ini.



Gambar 4.15. Grafik hubungan %P terhadap lama penyinaran untuk sampel MZA 0, ZN, dan TI

Grafik pada Gambar 4.15 tersebut memberikan informasi mengenai perbandingan aktivitas fotokatalisis dari ketiga sampel di atas. Grafik tersebut menunjukkan bahwa aktivitas degradasi sampel ZN, yaitu ZnO, lebih baik dibandingkan dengan sampel TI, yaitu TiO₂. Hal ini terkait dengan nilai energi celah pita dari masing-masing sampel. Tabel 4.3 memberikan informasi mengenai estimasi nilai energi celah pita dari masing-masing sampel, yaitu 3,41 eV untuk TI dan 3,38 eV untuk

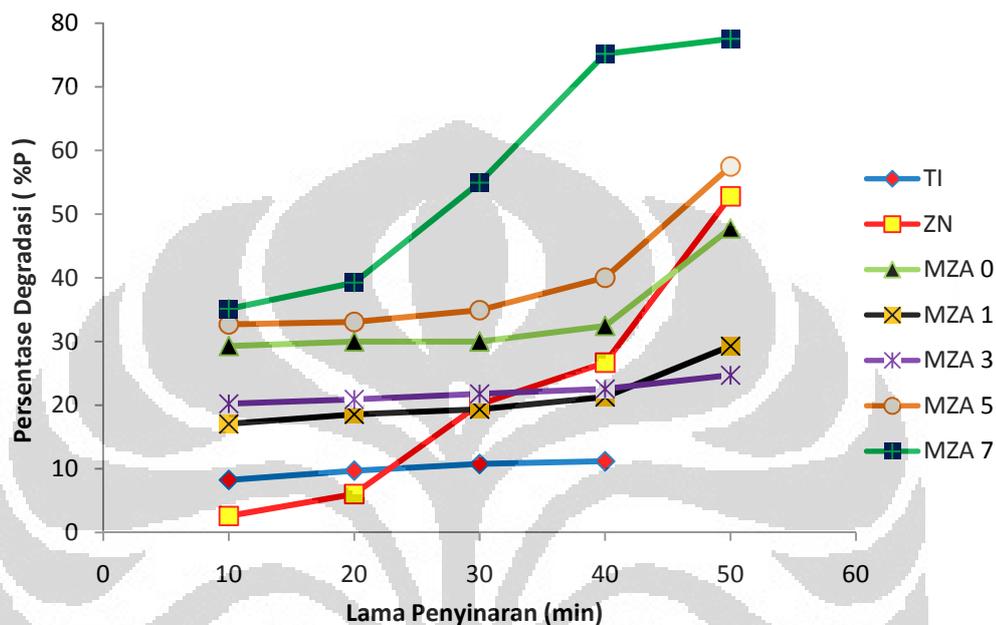
ZN. Hal ini menandakan bahwa sampel TI memiliki nilai energi celah pita yang lebih besar dibandingkan ZN. Energi celah pita adalah salah satu komponen yang menentukan aktivitas fotokatalisis dari suatu material. Semakin besar nilai energi celah pita menandakan bahwa semakin besar lebar celah pita di antara pita valensi dan pita konduksi. Selain itu, hal itu juga dipengaruhi oleh karakteristik dari celah pita masing-masing material tersebut. Material ZnO memiliki tipe *direct band gap* yang berbeda dengan TiO₂ yang memiliki tipe *indirect band gap*. Hal tersebut akan berdampak pada dibutuhkannya energi yang lebih besar untuk menyebabkan terjadinya eksitasi elektron dari pita valensi menuju pita konduksi.

Eksitasi elektron akan mempengaruhi aktivitas fotokatalisis dari sampel, dimana proses degradasi fotokatalisis ini dimulai dengan adanya eksitasi elektron dari pita valensi menuju pita konduksi tersebut oleh adanya aktivasi dari energi foton cahaya UV. Semakin besar energi celah pita, maka eksitasi tersebut akan membutuhkan energi foton yang juga lebih besar. Pada kondisi penyinaran yang sama, eksitasi elektron akan lebih mudah terjadi pada sampel ZN dibandingkan dengan TI. Maka, aktivitas degradasi metil jingga dari ZN, yaitu ZnO, memiliki intensitas yang lebih baik dibandingkan TI, yaitu TiO₂, karena kemudahan eksitasi elektron tersebut.

Perbandingan antara sampel MZA 0, yaitu ZnO/zeolit alam, terhadap sampel ZN pada gambar 4.15 memberikan informasi bahwa sampel MZA 0 tersebut memiliki aktivitas degradasi terhadap metil jingga yang lebih baik dibandingkan dengan sampel ZnO. Hal ini dapat dikaitkan dengan keberadaan zeolit alam pada sampel MZA 0 tersebut. Zeolit dikenal sebagai material yang memiliki kemampuan sebagai absorben. Sebagaimana diilustrasikan pada gambar 4.14, bahwa rongga-rongga pada zeolit akan meningkatkan absorbansi terhadap metil jingga, dimana metil jingga yang terserap tersebut kemudian akan kontak dengan permukaan fotokatalis ZnO yang telah teraktivasi oleh adanya penyinaran dari cahaya UV dan menghasilkan OH radikal. OH radikal itulah yang kemudian mendegradasi metil jingga tersebut. Dapat dikatakan bahwa adanya zeolit alam dapat meningkatkan intensitas kontak antara fotokatalis dengan metil jingga tersebut. Adanya kerja sama di antara kedua komponen inilah yang pada akhirnya

meningkatkan aktivitas fotokatalisis dari sampel ZnO/zeolit alam bila dibandingkan ZnO tanpa zeolit alam.

Berikut adalah Gambar 4.16, yaitu grafik hasil pengujian aktivitas fotokatalisis untuk semua sampel fotokatalisis.



Gambar 4. 16. Grafik hasil pengujian aktivitas fotokatalisis untuk semua sampel

Gambar 4.16 tersebut memberikan perbandingan aktivitas fotokatalisis dari sampel-sampel fotokatalisis dalam mendegradasi metil jingga sebagai media degradasi. Perbandingan antara sampel yang di-*doping* dengan logam mangan, menunjukkan bahwa peningkatan persentase penambahan logam mangan diikuti juga dengan peningkatan persentase degradasi dari metil jingga. Aktivitas fotokatalisis terbaik dimiliki oleh sampel MZA 7, yaitu $Mn_{0,07}Zn_{0,93}O$ /zeolit alam. Perbandingan aktivitas fotokatalisis antara sampel MZA dengan sampel ZN dan TI menunjukkan bahwa sampel MZA 5 dan MZA 7 menunjukkan aktivitas fotokatalisis yang lebih baik dibandingkan dengan kedua sampel tersebut.

Peningkatan ini diperkirakan terkait dengan karakteristik dari fotokatalis itu sendiri. Seperti yang telah dibahas pada hasil estimasi nilai energi celah pita, bahwa nilai energi celah pita untuk sampel MZA 5 dan MZA 7 lebih kecil bila dibandingkan dengan ZN dan TI. Hal ini menjadi indikasi awal peningkatan

aktivitas fotokatalisis tersebut, dimana semakin kecil nilai energi celah pita dari suatu material, maka semakin kecil energi foton minimal yang dibutuhkan untuk terjadinya eksitasi elektron. Peningkatan tersebut juga terkait keberadaan zeolit alam pada sampel fotokatalis tersebut. Seperti yang telah diilustrasikan pada Gambar 4.14 bahwa keberadaan zeolit akan meningkatkan aktivitas fotokatalisis dengan memanfaatkan sifatnya sebagai absorben.

Selain dua efek tersebut, penambahan *doping* mangan terhadap fotokatalis tersebut juga memberikan kontribusi lain pada peningkatan aktivitas fotokatalisis. Adanya *doping* mangan tersebut memberikan efek penjebakan terhadap elektron-elektron yang terseksitasi menuju pita konduksi tersebut. Ion Mn^{2+} akan berperan sebagai penerima (*acceptor*) elektron hasil eksitasi. Hal ini akan berimbas pada pencegahan terjadinya rekombinasi pasangan *electron-hole* yang terbentuk sebagai hasil eksitasi elektron tersebut. Jika rekombinasi terjadi, *hole* (h^+) yang tercipta akan kembali bereaksi dengan elektron dan menghilang. Hal ini berakibat pada tidak adanya reaksi antara h^+ dengan molekul air yang akan menghasilkan OH radikal. Ketika tidak terdapat OH radikal, maka proses degradasi fotokatalisis juga tidak dapat terjadi. Dapat dikatakan bahwa adanya *doping* logam mangan akan meningkatkan kesempatan dalam pembentukan OH radikal pada fotokatalis ZnO tersebut.^[48]

Gambar 4.16 juga memberikan fakta lainnya, bahwa pada persentase penambahan logam mangan sebesar 1 dan 3 % menunjukkan aktivitas fotokatalisis yang lebih rendah dibandingkan fotokatalis tanpa doping mangan. R. Ullah, et., al.,^[18] menyatakan bahwa fotokatalis ZnO yang di-*doping* dengan logam mangan memiliki tingkat rekombinasi pasangan *electron-hole* yang cukup tinggi. *Doping* logam mangan pada fotokatalis ini dimaksudkan untuk menciptakan suatu jebakan elektron yang bertujuan meminimalisasi terjadinya rekombinasi tersebut. Cheng Wang, et. al.,^[26] menyatakan bahwa penambahan sebesar tersebut tidak dapat mengimbangi tingkat rekombinasi yang cukup tinggi tersebut karena tingkat jebakan yang terbentuk rendah.

BAB 5

KESIMPULAN

5.1. Kesimpulan

Kesimpulan yang dapat diambil mengenai penelitian karakterisasi material fotokatalis $Mn_xZn_{(1-x)}$ /zeolit alam beserta aktivitas fotokatalisisnya berdasarkan data dan analisis mengenai penelitian ini adalah sebagai berikut.

1. Sintesis material fotokatalis $Mn_xZn_{(1-x)}O$ /zeolit alam telah berhasil dilakukan dengan menggunakan metode kimiawi basah berupa teknik presipitasi pada suhu yang relatif rendah, yaitu $100^{\circ}C$, dengan menggunakan peralatan-peralatan skala laboratorium.
2. Penambahan zeolit alam pada fotokatalis $Mn_xZn_{(1-x)}O$ memberikan peningkatan pada aktivitas fotokatalisis dengan memanfaatkan struktur berongga dari zeolit alam tersebut.
3. Peningkatan persentase penambahan logam mangan yang di-*doping* pada fotokatalis $Mn_xZn_{(1-x)}O$ dapat meningkatkan aktivitas fotokatalisis hingga penambahan mangan sebesar 7%.

DAFTAR REFERENSI

- [1]. Dumitriu, D.. (2002). Photocatalytic Degradation of Phenol by TiO₂ Thin Film Prepared by Sputtering. *Appl. Catal. B. Environ.*, 25, 83-92.
- [2]. Benedix, R., Dehn, F., Quaas, J., Orgass, Marko. (2000). Application of Titanium Dioxide Photocatalysis to Create Self-Cleaning Building Materials. *Lacer*, 5, 157-167.
- [3]. Jarnuzi Gunlazuardi, (2001), Preparasi Lapisan tipis TiO₂ sebagai Fotokatalis: Keterkaitan antara Ketebalan dan Aktivitas Fotokatalisis. *Jurnal Penelitian Universitas Indonesia Volume 5*, nomor 2, Seri Sains, 81-91.
- [4]. Carey, J. H. (1992). An Introduction to AOP for Destruction of Organics in Wastewater. *Water Pollut..Res. J. Can.*, 27, 1–21.
- [5]. Arutanti, O., Abdullah, M., Khairurijal, Mahfudz, H. (2009). Penjernihan Air Dari Pencemar Organik dengan Proses Fotokatalis pada Permukaan Titanium Oksida (TiO₂), *Jurnal Nanosains & Nanoteknologi*, Edisi Khusus.
- [6]. <http://www.sigmaaldrich.com/sigma-aldrich/technical-documents/articles/material-matters/quantum-dots-an-emerging.html> diakses pada 15 November 2011 pukul 20:49 WIB
- [7]. B. M. Jayanta, Synthesis and Characterization of ZnO Nano-Particles, In partial fulfillment for the award of the Degree of Master of Science in Physics Department OF Physics National Institute of Technology, Rourkela-769008, Orissa, India.
- [8]. Three Bond Technical News, issued January, 2004.
- [9]. R. S. Panwar. (2009). Preparation of Modified ZnO Nanoparticles by Sol-Gel Process and Their Characterization, In partial fulfillment of requirement for the degree Master of Technology in Material Science and Engineering School of Physics and Materials Science, Thapar Unoversity, Patiala, India.
- [10]. http://www.esru.strath.ac.uk/Courseware/Solar_energy/index.htm diakses pada 5 Desember 2011 pukul 14:31 WIB
- [11]. <http://phys.ubbcluj.ro/~vchis/cursuri/cspm/UV-Vis-TD-DFT.ppt> diakses pada 25 November 2011 pukul 16:59 WIB

- [12]. Sima, M., Enculescu, I., Sima, M., Enache, M., Vasile, E., & Ansermet, J.P. (2007). *Phys. Status Solido*, B 244, 1522.
- [13]. Campet, G., Jakani, M., Doumerc, J.P., Claverie, J., & Hagemuller, P. (1982). Photoconduction Mechanisms in Titanium and Rare Earth n-type Semiconducting Electrodes with Pyrochlore and Perovskite Structures. *Solid State Communications*, 42 (2), 93-96.
- [14]. 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.
- [15]. Wang, R., Xin, J.H., Yang, Y., Liu, H., Xu, L., & Hu, J. (2004). The Characteristics and Photocatalytic Activities of Silver Doped ZnO Nanocrystallites. *Applied Surface Science*, 227 (1-4), 312-317.
- [16]. Cong, C. J., Hong, J.H., Liu, Q.Y., Liao, L., & Zhang, K.L. (2006). Synthesis, Structure and Ferromagnetic Properties of Ni-doped ZnO Nanoparticles. *Solid State Communications*, 138 (10-11), 511-515.
- [17]. Abdollahi, Y., Abdullah, A.H., Zainal, Z., & Yusof, N.A. (2011). Synthesis and Characterization of Manganese Doped ZnO Nanoparticles. *Int. Journal of Basic and Applied Sciences IJBAS-IJENS Vol. 11, 04*, 62-69.
- [18]. Ullah, R., & Dutta, J. (2008). Photocatalytic Degradation of Organic Dyes with Manganese Doped ZnO Nanoparticles. *Journal of Hazardous materials*, 156 (1-3), 194-200.
- [19]. N. Takeda, T. Torimoto, S. Sampath, Kuwabata, and H. Yoneyama. (1995). Effect of Inert Support for Titanium Dioxide Loading on Enhancement of Photodecomposition Rate of Gaseous Propionaldehyde. *J. Phys. Chem.*, 99, 9986-9991.
- [20]. H. Yoneyama and T. Torimoto. (2000). Titanium Dioxide/Adsorbent Hybrid Photocatalysts for Photodestruction of Organic Substances of Dilute Concentration. *Catal. Today*, 58, 133-140.
- [21]. W. R. Grace & Co. Enriching Lives, Everywhere. *Zeolite Structure*. <http://www.grace.com/engineeredmaterials/materialsciences/zeolites/ZeoliteStructure.aspx> diakses pada 22 Oktober 2011 pukul 17:56 WIB.

- [22]. Ananda, S., Yoon, M.. (2003). Photochem. Photobiol. C Photochem., Rev. 4, 5.
- [23]. Fatimah, I., Wijaya, Karna. (2005). Sintesis TiO₂/Zeolit Sebagai Fotokatalis Pada Pengolahan Limbah Cair Industri Tapioka Secara Adsorpsi-Fotodegradasi. *TEKNOIN Vol. 10*, 4, 257-267.
- [24]. Christina, M., Mu'nisatun, Saptaji, R., Marjanto, D.. (2007). Studi Pendahuluan Mengenai Degradasi Zat Warna Azo (Metil Orange) Dalam Pelarut Air Menggunakan Mesin Berkas Elektron 350 keV/10mA. *JFFN Vol. 1*, 1, 31-44.
- [25]. Dumitriu, D.. (2002). Photocatalytic Degradation of Phenol by TiO₂ Thin Film Prepared by Sputtering. *Appl. Catal. B. Environ.*, 25, 83-92.
- [26]. M. Bideau, B. Claudel, C. Dubien, L. Faure, and H. Kazouan. (1995). On The Immobilization of Titanium Dioxide in Photocatalytic Oxidation Spent Waters. *J. Photochem. Photobiol. A. Chemistry*, 91, 137-144.
- [27]. Benedix, R., Dehn, F., Quaas, J., Orgass, Marko. (2000). Application of Titanium Dioxide Photocatalysis to Create Self-Cleaning Building Materials. *Lacer*, 5, 157-167.
- [28]. Fujishima, A., Zhang, X., & Tryk. D.K. (2008). TiO₂ Photocatalysis and Related Surface Phenomena. *Surf. Sci. Rep.*, 63, 515-582.
- [29]. N. Takeda, T. Torimoto, S. Sampath, Kuwabata, and H. Yoneyama. (1995). Effect of Inert Support for Titanium Dioxide Loading on Enhancement of Photodecomposition Rate of Gaseous Propionaldehyde. *J. Phys. Chem.*, 99, 9986-9991.
- [30]. H. Yoneyama and T. Torimoto. (2000). Titanium Dioxide/Adsorbent Hybrid Photocatalysts for Photodestruction of Organik Substances of Dilute Concentration. *Catal. Today*, 58, 133-140.
- [31]. Sayed-Dorraji, M.S., Daneshvar, N., & Aber, S. (2009). Influence of Organic Oxidants and Metal Ions on Photocatalytic Activity of Prepared Zinc Oxide Nanocrystals. *Global NEST Journal Vol. 11*, 4, 535-545.
- [32]. Jarnuzi Gunlazuardi, (2001), Preparasi Lapisan tipis TiO₂ sebagai Fotokatalis: Keterkaitan antara Ketebalan dan Aktivitas Fotokatalisis. *Jurnal Penelitian Universitas Indonesia Volume 5*, nomor 2, Seri Sains, 81-91.

- [33]. Arutanti, O., Abdullah, M., Khairurijal, Mahfudz, H. (2009). Penjernihan Air Dari Pencemar Organik dengan Proses Fotokatalis pada Permukaan Titanium Oksida (TiO_2), *Jurnal Nanosains & Nanoteknologi*, Edisi Khusus.
- [34]. Nirmala, M., Anukaliani, N. (2011). Synthesis and Characterization of Undoped and TM (Co, Mn) doped ZnO Nanoparticles. *Materials Letters*, 65, 2645-2648
- [35]. S. Senthilkumar, Rajendran, K., Banerjee, S., Chini, T. Kt., Sengodan, V. (2008). Influence of Mn Doping on The Microstructure and Optical Property of ZnO. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 11, 6-12.
- [36]. El-Hilo, M., Dakhel. A.A. (2011). Structural and Magnetic Properties of Mn-doped ZnO powders. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 323, 2202-2205.
- [37]. <http://www.jasco.hu/konyvtar/FT-IR-Grundl.-Seminar.pdf> diakses pada 20 Oktober 2011 pukul 18:50 WIB.
- [38]. Parikh, Sanjai J., Chorover, Jon. (2005). FTIR Spectroscopic Study of Biogenic Mn-Oxide Formation by *Pseudomonas Putida* GB-1. *Geomicrobiology Journal*, 22, 207-218.
- [39]. Tauc, R. Grigorovich, & A. Vancu. (1966). *Phys. Status Solidi*, 15, 627.
- [40]. Dhamayanti, Y., Wijaya, K., Tahir, Iqmal. (2005). Fotodegradasi Zat Warna Methyl Orange Menggunakan Fe_2O_3 -Montmorillonit dan Sinar Ultraviolet. *Proseding Seminar Nasional DIES ke 50 FMIPA UGM*, 22-29.
- [41]. Pourbabae, Ahmad Ali, Malekzadeh, Fareydon. (2005). Decolorization of Methyl Orange (As a Model Azo Dye) by The Newly Discovered *Bacillus Sp. Iran. J. Chem. Chem. Eng Vol. 24*, 3, 41-45.
- [42]. Sowa, H., Ahsbahs, H. (2006). High-pressure X-ray Investigation of Zincite ZnO Single Crystals Using Diamond Anvils with An Improved Shape. *Journal of Applied Crystallography* Vo. 39, 2, 169-175.
- [43]. Xiying Ma, Zui Wang. (2011). The UV and Blue Light emission Properties of Mn Doped ZnO Nanocrystals. *Microelectronic Engineering*, 88, 3168-3171.
- [44]. Reddy, A. J., Kokila, M.K., Nagabhushana, H., Rao, J.L., Nagabhushana, B.M., Shivakumara, C., Chakradhar, R.P.S. (2011). EPR and

Photoluminescence Studies of ZnO:Mn Nanophosphors Prepared by Solution Combustion Route. *Spectrochimica Acta Part A*, 79, 476-480.

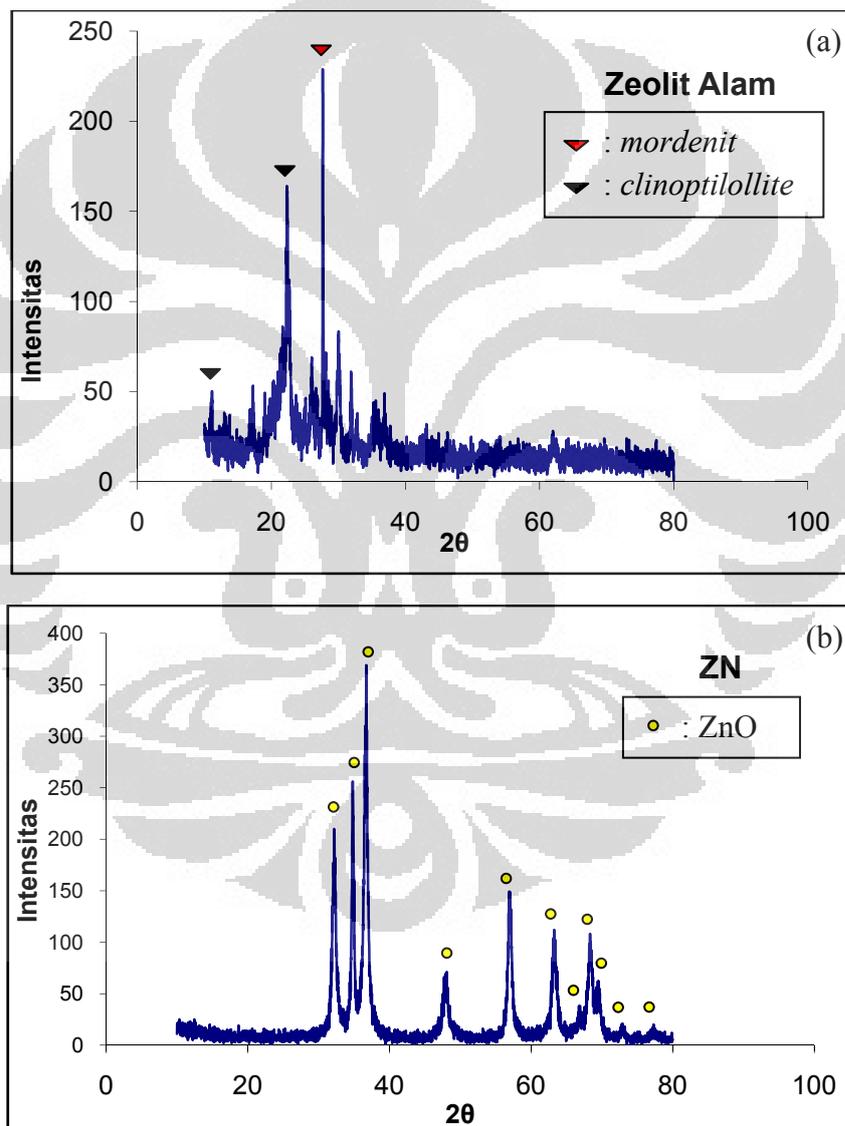
- [45]. Pare, B., Sarwan, B., Jonnalagadda, S. B. (2011). Photocatalytic Mineralization Study of Malachite Green on The Surface of Mn-doped BiOCl Activated by Visible Light Under Ambient Condition. *Applied Surface Science*, 258, 247-253.
- [46]. R.Y. Hong, Li, J.H., Chen, L.L., Liu, D.Q., Li, H.Z., Zheng, Y., Ding, J. (2009). Synthesis, Surface Modification and Photocatalytic Property of ZnO Nanoparticles. *Powder technology*, 189, 426-432.
- [47]. Nikazar, M., Gholivand, K., Mahanpoor, K. (2007). Enhancement of Photocatalytic Efficiency of TiO₂ by Supporting on Clinoptilolite in The Decolorization of Azo Dye Direct Yellow 12 Aqueous Solutions. *Journal of Chinese Chemical Society*, 54, 1261-1268.
- [48]. Ravichandran L., Selvam K., Swaminathan M. (2007). Effect of Oxidants and Metal Ions on Photodefluoridation of Penta Fluorobenzoic Acid with Zn. *Separation and Purification Technology*, 56, 192-198.

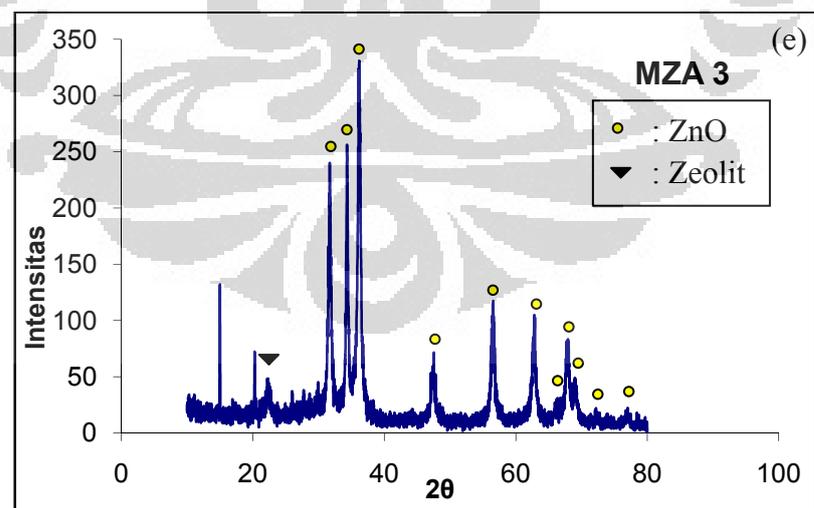
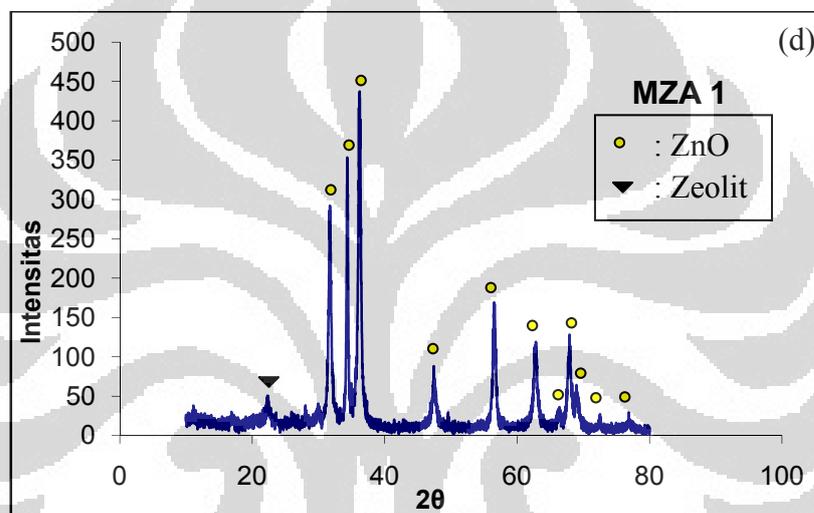
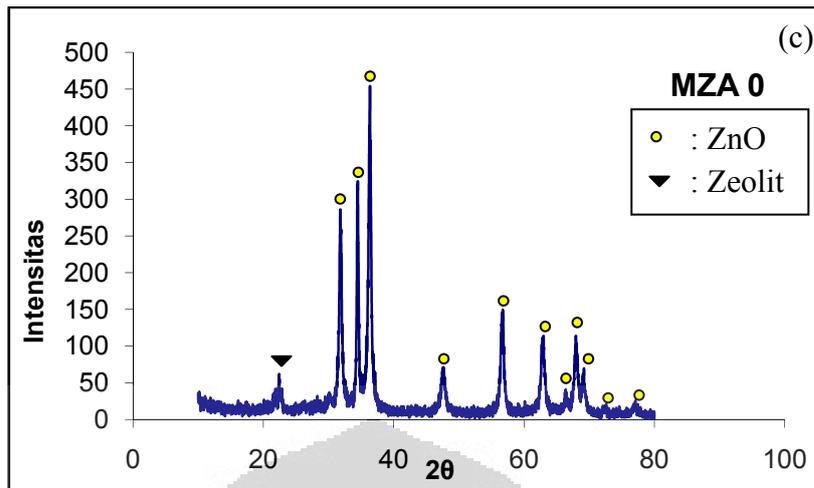
LAMPIRAN

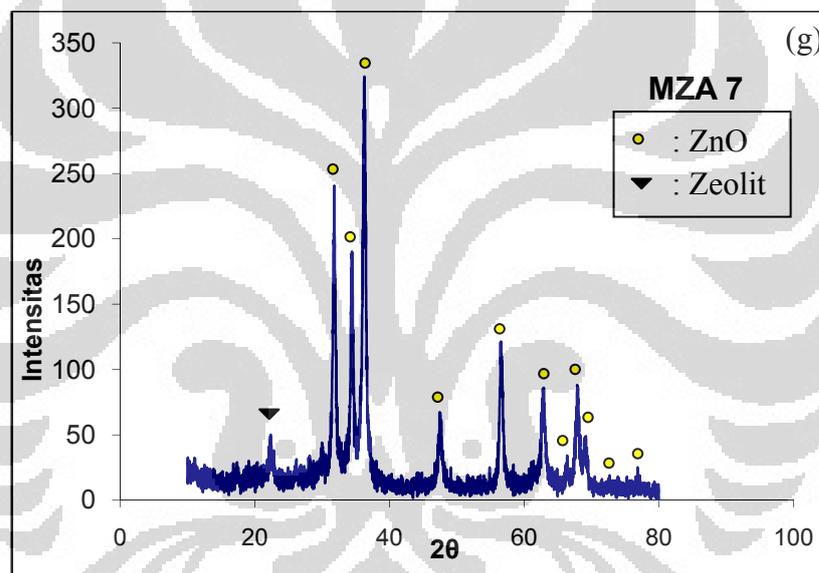
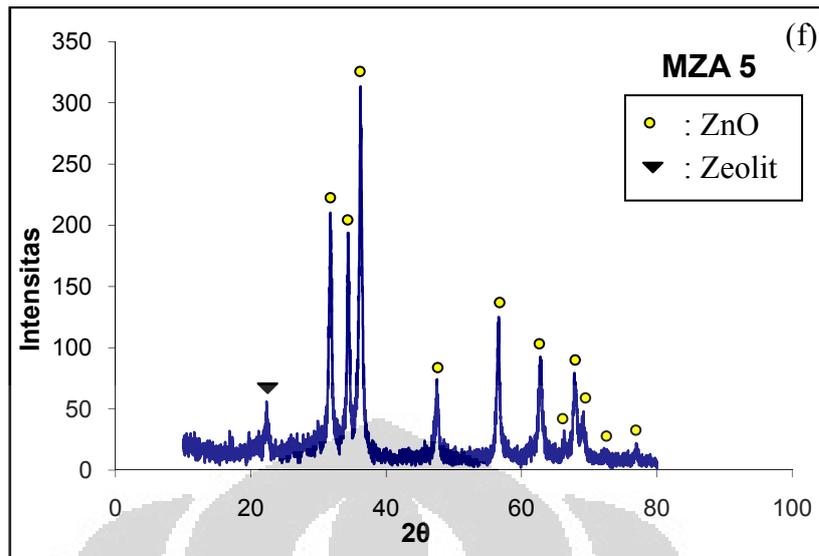
Lampiran 1

Hasil Pengujian XRD

Berikut adalah grafik hasil pengujian XRD untuk sampel zeolit alam, ZN, MZA 0, MZA 1, MZA 3, MZA 5, dan MZA 7.

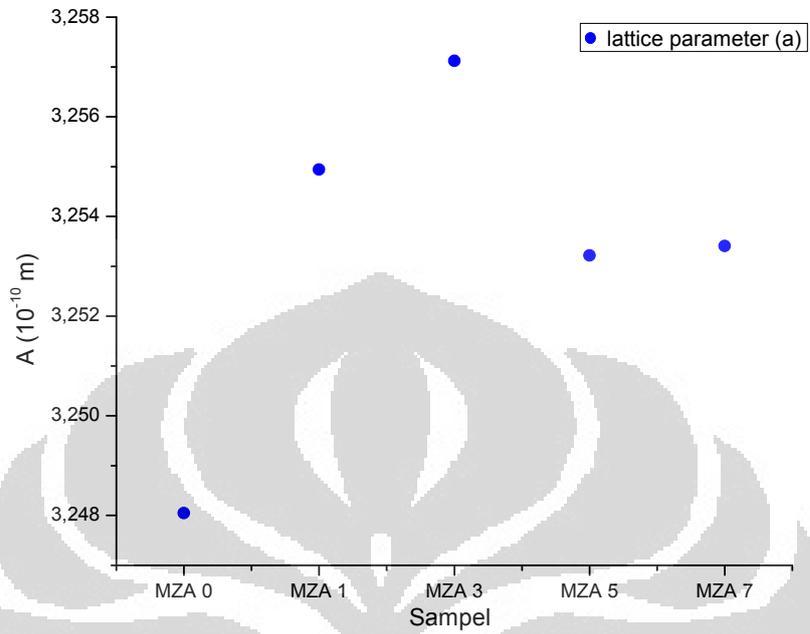




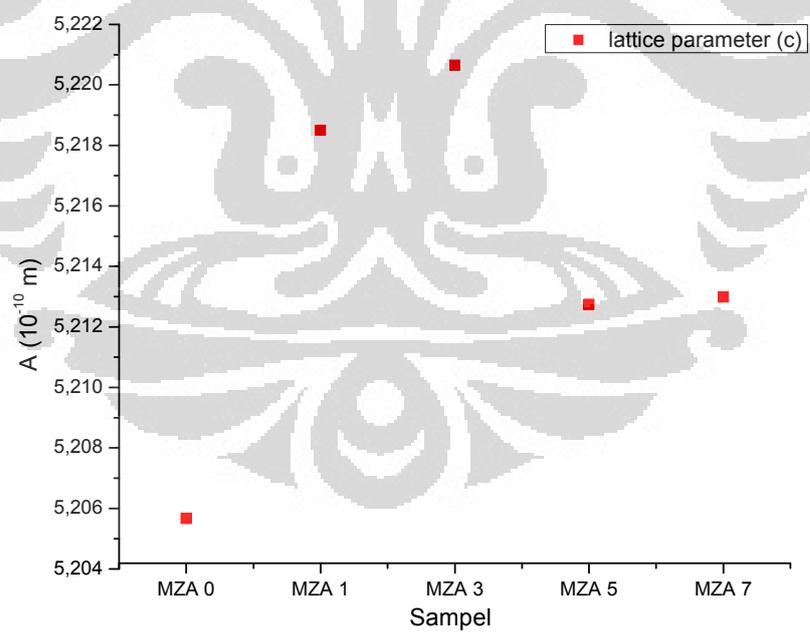


Parameter kisi (*lattice*)

- Nilai a



- Nilai c



Lampiran 2

Pengolahan Data Estimasi Besar Kristalit Sampel

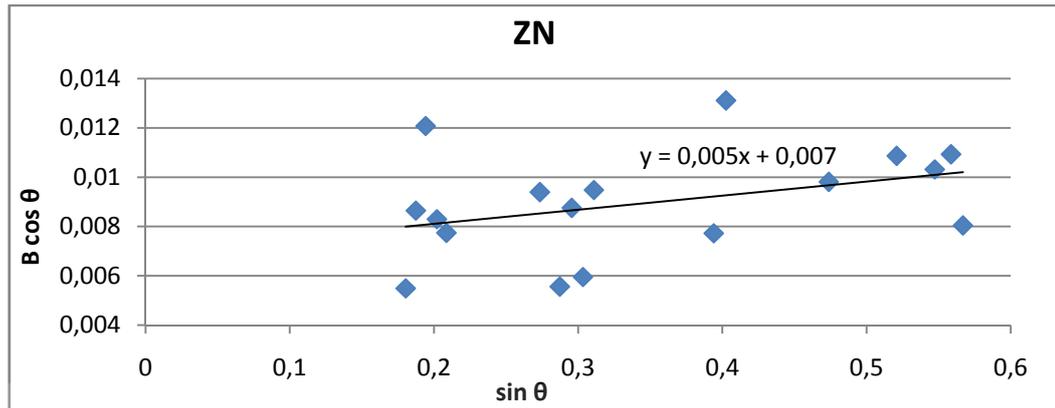
Besar kristalit dari material fotokatalis yang disintesis pada penelitian ini dapat diestimasi dengan menggunakan turunan persamaan Scherrer, yaitu sebagai berikut.

$$t = k\lambda / c$$

dimana t adalah ukuran kristalit yang terbentuk, k adalah tetapan Scherrer (0.89), λ adalah panjang gelombang sinar-X, yaitu 0.154056 nm, dan c adalah nilai konstanta hasil grafik pelebaran puncak difraksi. Nilai pelebaran (B /broadening) dari sampel setelah ditembakkan sinar X diestimasi dengan menggunakan program *Peakfit*. Perhitungan estimasi ukuran kristalit sampel ini dilakukan dengan bantuan program Microsoft Excel. Berikut pengolahan data untuk estimasi ukuran kristalit dari tiap sampel.

a. Sampel ZN

2θ	B	θ	$\cos \theta$	B (radians)	$\sin \theta$	B. $\cos\theta$
32,2008	0,4723	16,1004	0,960777218	0,0082432	0,2773214	0,00792
34,8355	0,3149	17,41775	0,954147641	0,005496	0,2993364	0,005244
36,7021	0,4723	18,35105	0,949145337	0,0082432	0,3148383	0,007824
48,0727	0,4723	24,03635	0,913287229	0,0082432	0,4073161	0,007528
57,0384	0,551	28,5192	0,878657166	0,0096168	0,4774532	0,00845
63,2668	0,7085	31,6334	0,851421337	0,0123657	0,5244823	0,010528
66,8993	0,4723	33,44965	0,834370527	0,0082432	0,551204	0,006878
68,316	0,551	34,158	0,827492381	0,0096168	0,5614769	0,007958
69,5252	0,3149	34,7626	0,821521569	0,005496	0,5701774	0,004515
72,9036	0,6298	36,4518	0,80435697	0,0109921	0,5941463	0,008842
77,4508	0,768	38,7254	0,780153152	0,0134041	0,6255886	0,010457



$$y = 0,004x + 0,005$$

$$c = 0,005$$

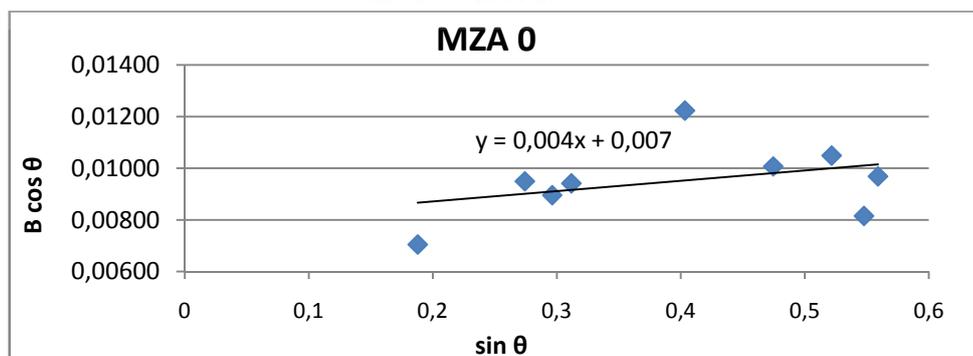
$$t = k\lambda / c$$

$$t = (0,89 \times 0,1540598) / 0,005$$

$$t = 27,4226222 \text{ nm}$$

b. Sampel MZA 0

2θ	B	θ	$\cos \theta$	B (radians)	$\sin \theta$	B.cosθ
21,6641	0,410863	10,832049	0,98218228	0,00717091	0,18793074	0,007043
31,8384	0,565657	15,9192081	0,96164941	0,00987259	0,27428162	0,009494
34,4728	0,536984	17,2364056	0,95509028	0,00937215	0,29631497	0,008951
36,3357	0,567550	18,1678542	0,95014714	0,00990561	0,31180189	0,009412
47,5811	0,765647	23,7905688	0,91502608	0,01336306	0,40339468	0,012228
56,6695	0,655426	28,3347434	0,88018971	0,01143935	0,47462203	0,010069
62,8981	0,704267	31,4490663	0,85310431	0,01229178	0,52174039	0,010486
66,4296	0,558049	33,2148064	0,83662278	0,0097398	0,54777944	0,008149
67,9863	0,669193	33,9931643	0,82910428	0,01167963	0,55909399	0,009684



$$y = 0,004x + 0,007$$

$$c = 0,007$$

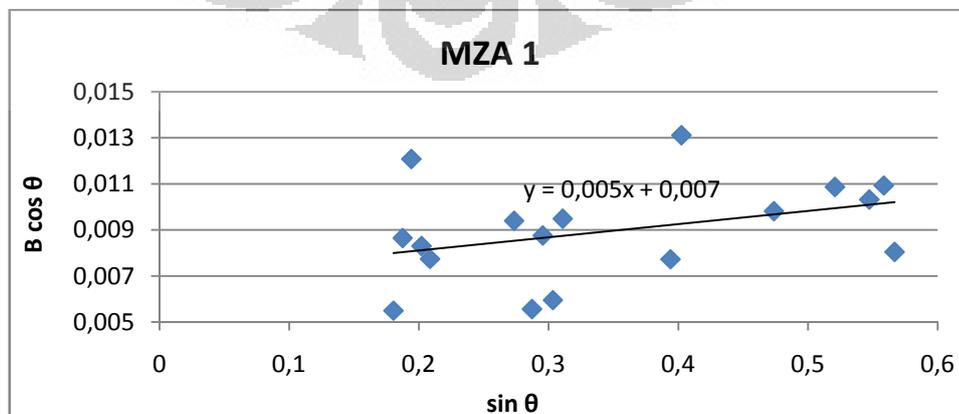
$$t = k\lambda / c$$

$$t = (0,89 \times 0,1540598) / 0,007$$

$$t = 19,5876031 \text{ nm}$$

c. Sampel MZA 1

2θ	B	θ	$\cos \theta$	B (radians)	$\sin \theta$	B. $\cos\theta$
31,7307	0,55543	15,8653	0,96910	0,00969	0,27337	0,00939474
33,3836	0,32984	16,6918	0,96582	0,00575	0,28722	0,00556013
34,3709	0,52045	17,1854	0,96378	0,00908	0,2954	0,00875441
35,3084	0,35462	17,654	0,96179	0,00618	0,30327	0,00595181
36,2203	0,56616	18,1101	0,95980	0,00987	0,31084	0,00948203
46,4119	0,47320	23,2059	0,93429	0,00826	0,39403	0,00772618
47,4656	0,80685	23,7328	0,9313	0,01407	0,40247	0,01311091
56,5545	0,62230	28,2772	0,90296	0,0108	0,47373	0,009809
62,7740	0,70674	31,3870	0,88090	0,01233	0,520	0,01086597
66,3686	0,68170	33,184	0,86719	0,01189	0,54733	0,01031791
67,9100	0,72727	33,9550	0,86110	0,01269	0,55854	0,01093026
69,0544	0,53790	34,5272	0,85649	0,00938	0,56679	0,00804099
20,7832	0,31893	10,3916	0,98670	0,00556	0,18037	0,00549254
21,6058	0,50264	10,8029	0,98563	0,00877	0,18743	0,00864686
22,3960	0,70283	11,1980	0,98456	0,01226	0,19420	0,01207756
23,3050	0,48345	11,6525	0,98329	0,00843	0,20197	0,00829692
24,0808	0,45157	12,0404	0,98216	0,00788	0,20860	0,00774094



$$y = 0,005x + 0,007$$

$$c = 0,007$$

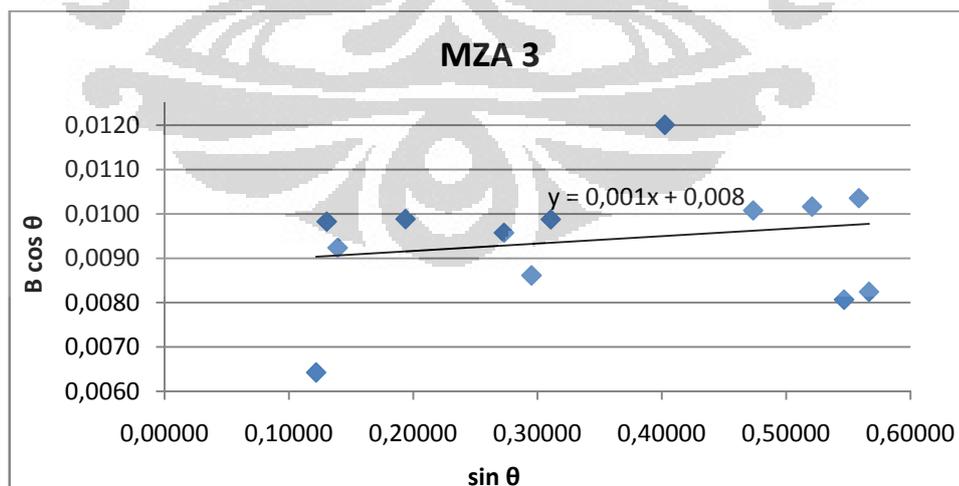
$$t = k\lambda / c$$

$$t = (0,89 \times 0,1540598) / 0,007$$

$$t = 19,5876031 \text{ nm}$$

d. Sampel MZA 3

2 θ	B	θ	cos θ	B (radians)	sin θ	B.cos θ
13,99922	0,370894	6,99960785	0,99254699	0,00647	0,12186	0,00642507
14,99298	0,567922	7,4964911	0,99145285	0,00991	0,13047	0,0098274
16,01026	0,534497	8,0051295	0,99025561	0,00933	0,13926	0,00923783
31,69417	0,570338	15,8470842	0,96199392	0,00995	0,27307	0,00957596
34,33622	0,516553	17,1681085	0,95544281	0,00902	0,29518	0,00861385
36,19531	0,595464	18,0976534	0,95052846	0,01039	0,31064	0,00987866
47,45766	0,751466	23,7288281	0,91546024	0,01312	0,40241	0,01200677
56,51548	0,655661	28,2577403	0,88082679	0,01144	0,47344	0,0100797
62,77499	0,682256	31,3874949	0,85366449	0,01191	0,52082	0,0101651
66,27185	0,551834	33,135924	0,83737615	0,00963	0,54663	0,00806504
67,89662	0,715349	33,9483081	0,82954174	0,01249	0,55844	0,01035699
69,02999	0,573093	34,5149951	0,82397792	0,01000	0,56662	0,00824172
22,34933	0,577265	11,1746661	0,98104094	0,01008	0,19380	0,00988417



$$y = 0,001x + 0,008$$

$$c = 0,008$$

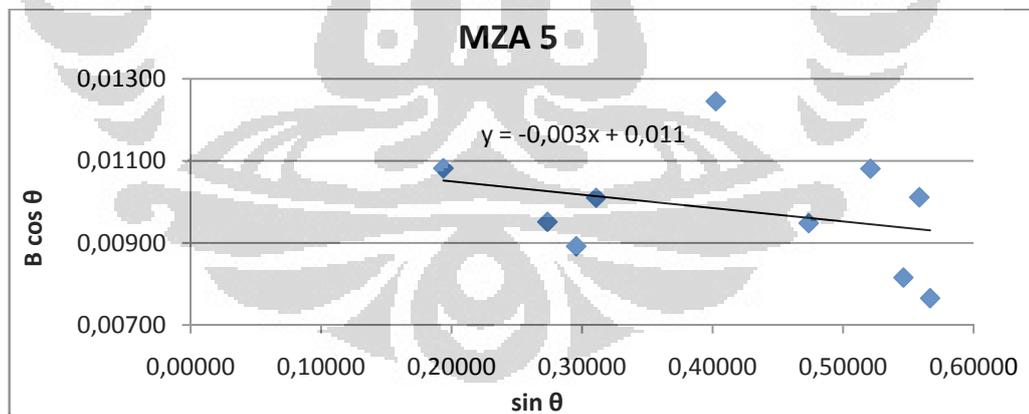
$$t = k\lambda / c$$

$$t = (0,89 \times 0,1540598) / 0,008$$

$$t = 17,1391528 \text{ nm}$$

e. Sampel MZA 5

2θ	B	θ	cos θ	B (radians)	sin θ	B.cosθ
22,3418141	0,63197033	11,170907	0,981054	0,0110300	0,193736	0,0108210
31,7380689	0,5667326	15,869034	0,961889	0,0098913	0,273439	0,0095144
34,3822562	0,53490849	17,191128	0,955324	0,0093359	0,295560	0,0089188
36,2199398	0,60902276	18,109970	0,950462	0,0106295	0,310842	0,0101029
47,4748595	0,77938309	23,737430	0,915400	0,0136028	0,402546	0,0124520
56,5437559	0,61697301	28,271878	0,880710	0,0107682	0,473656	0,0094837
62,7977543	0,72567506	31,398877	0,853561	0,0126654	0,520993	0,0108107
66,2158783	0,55778616	33,107939	0,837643	0,0097352	0,546218	0,0081546
67,9021391	0,69842967	33,951070	0,829515	0,0121899	0,558485	0,0101117
69,0351079	0,5322489	34,517554	0,823953	0,0092895	0,566659	0,0076541



$$y = -0,003x + 0,011$$

$$c = 0,011$$

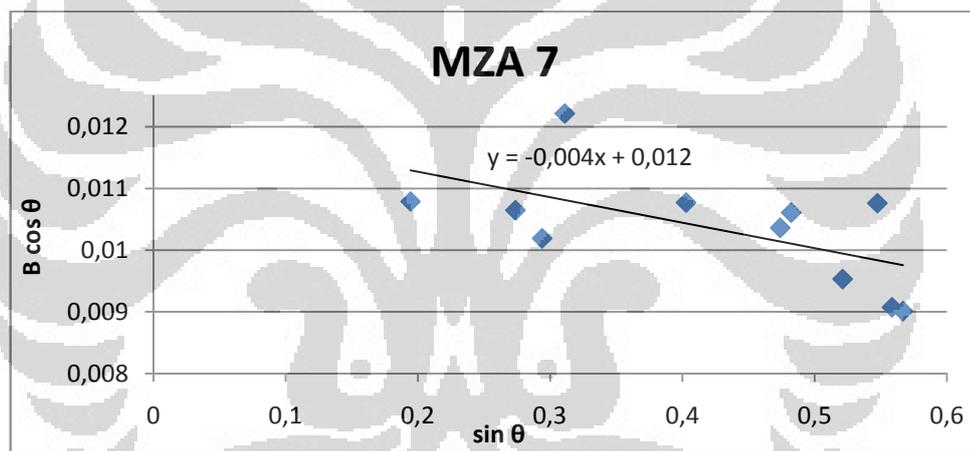
$$t = k\lambda / c$$

$$t = (0,89 \times 0,1540598) / 0,011$$

$$t = 12,46484 \text{ nm}$$

f. Sampel MZA 7

2 θ	B	θ	cos θ	B (radians)	sin θ	B.cos θ
22,4133787	0,6475694	11,2066894	0,98093247	0,011302	0,19434888	0,0107893
31,7693398	0,6301979	15,8846699	0,96181458	0,010999	0,27370188	0,01064492
34,190472	0,6341230	17,095236	0,95581746	0,011068	0,29396085	0,01018992
36,2503009	0,6108273	18,1251505	0,95037927	0,010661	0,31109364	0,01221501
47,5017456	0,7364098	23,7508728	0,91530534	0,012853	0,40276063	0,01076933
56,5796380	0,6741326	28,289819	0,88056158	0,011766	0,47393175	0,01036054
57,6642441	0,6741326	28,8321221	0,87603645	0,011766	0,48224489	0,0106057
62,8134430	0,6936491	31,4067215	0,85348967	0,012106	0,52110976	0,00953094
66,3769380	0,6398231	33,188469	0,8368745	0,011167	0,54739481	0,01076029
67,9066578	0,7366924	33,9533289	0,8294928	0,012858	0,55851741	0,00907242
69,0520656	0,6266616	34,5260328	0,82386875	0,010937	0,56678063	0,00901091



$$y = -0,004x + 0,012$$

$$c = 0,012$$

$$t = k\lambda / c$$

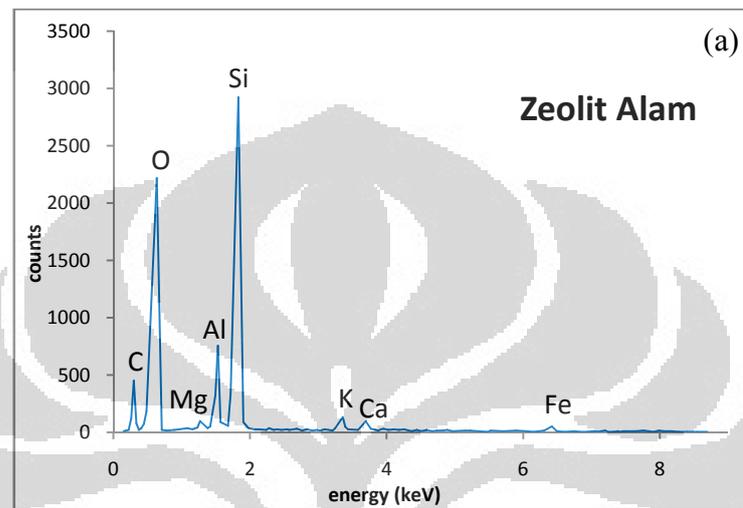
$$t = (0,89 \times 0,1540598) / 0,012$$

$$t = 11,4261018 \text{ nm}$$

Lampiran 3

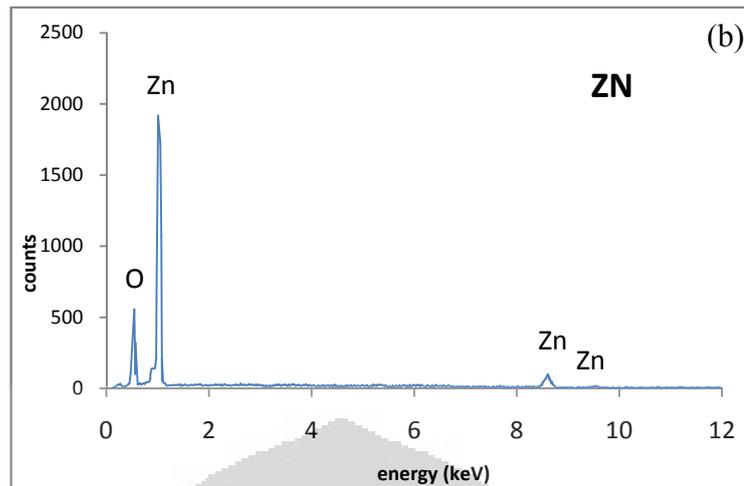
Hasil Pengujian EDX

Berikut adalah grafik hasil pengujian EDX untuk sampel zeolit alam, ZN, MZA 0, MZA 1, MZA 3, MZA 5, dan MZA 7.



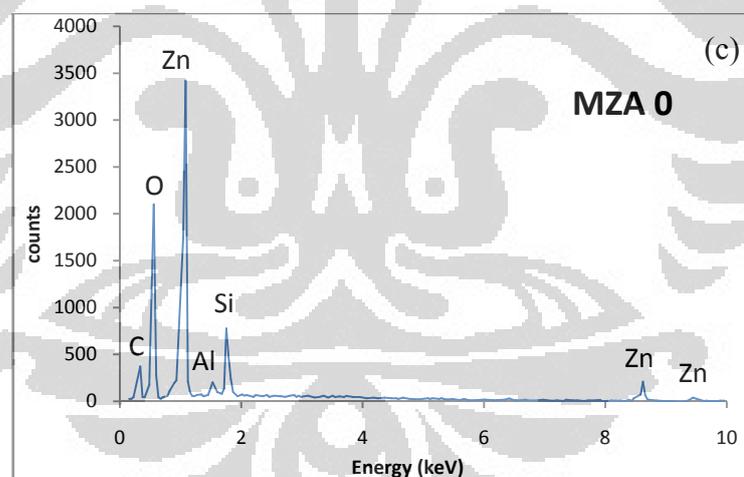
Zeolit alam (% Element)

Unsur	Pengujian 1	Pengujian 2	Pengujian 3
O	49,39	49,67	52,16
Mg	0,25	0,32	0,33
Al	11,82	12,14	11,58
Si	32,97	33,49	31,85
K	2,52	2,36	2,22
Ca	0,98	0,80	0,94
Fe	2,06	1,23	0,92



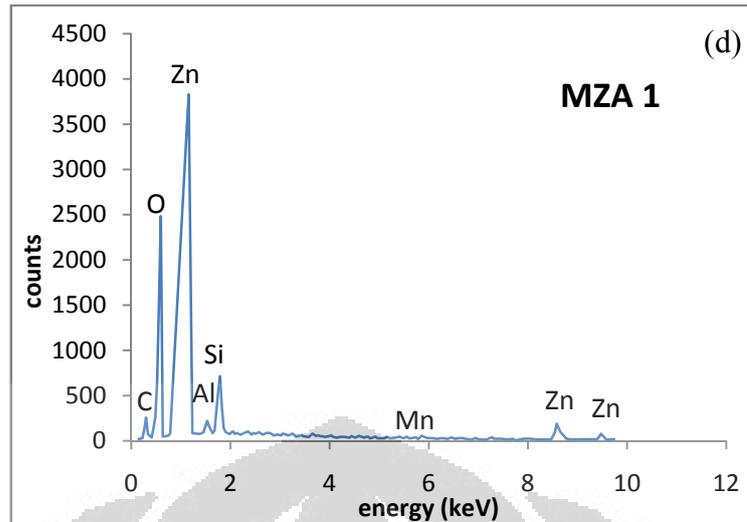
ZN (% Element)

Unsur	1	2	3	4	5	6	7	8
O	13,40	13,20	13,36	13,71	13,04	12,26	13,07	13,18
Zn	56,24	86,80	86,64	86,29	86,96	87,74	86,93	86,82



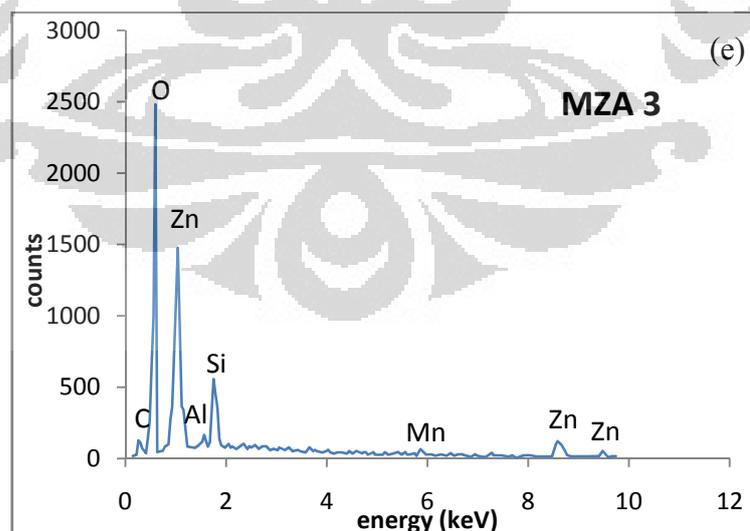
MZA 0 (% Element)

Unsur	Pengujian 1	Pengujian 2	Pengujian 3
O	32,00	32,64	29,75
Al	2,61	2,91	3,06
Si	6,38	5,21	7,51
Zn	59,01	57,25	59,68



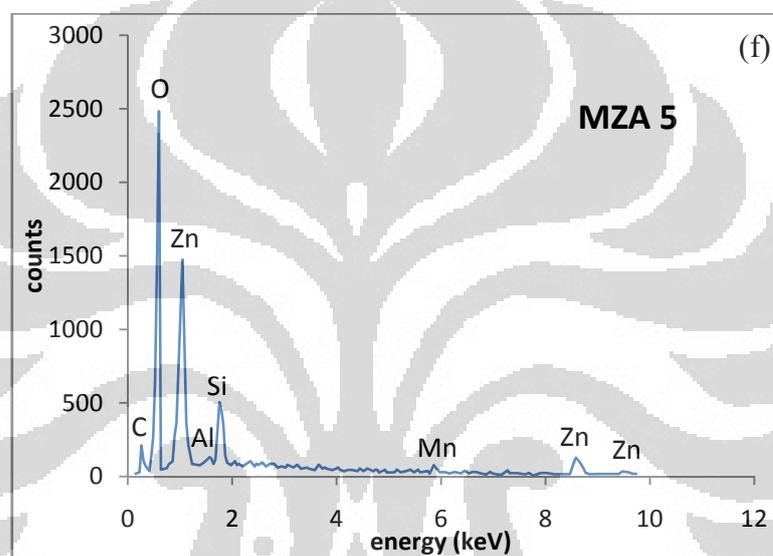
MZA 1 (% Element)

Unsur	Pengujian 1	Pengujian 2	Pengujian 3
O	28,76	27,84	28,61
Al	2,55	2,61	2,76
Si	6,13	6,29	6,53
Mn	0,47	0,62	0,55
Zn	62,09	62,64	61,56



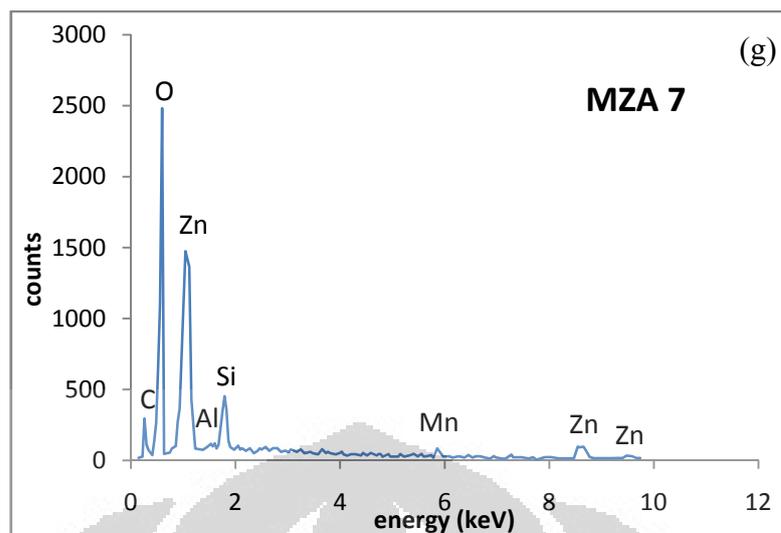
MZA 3 (% Element)

Unsur	Pengujian 1	Pengujian 2	Pengujian 3
O	29,16	30,02	30,36
Al	3,79	3,87	3,58
Si	8,84	8,37	7,54
Mn	1,33	1,34	0,87
Zn	56,89	56,39	57,65



MZA 5 (% Element)

Unsur	Pengujian 1	Pengujian 2	Pengujian 3
O	34,80	32,43	30,20
Al	2,68	3,79	3,05
Si	7,06	7,69	7,17
Mn	1,66	2,30	1,46
Zn	53,80	53,79	58,12



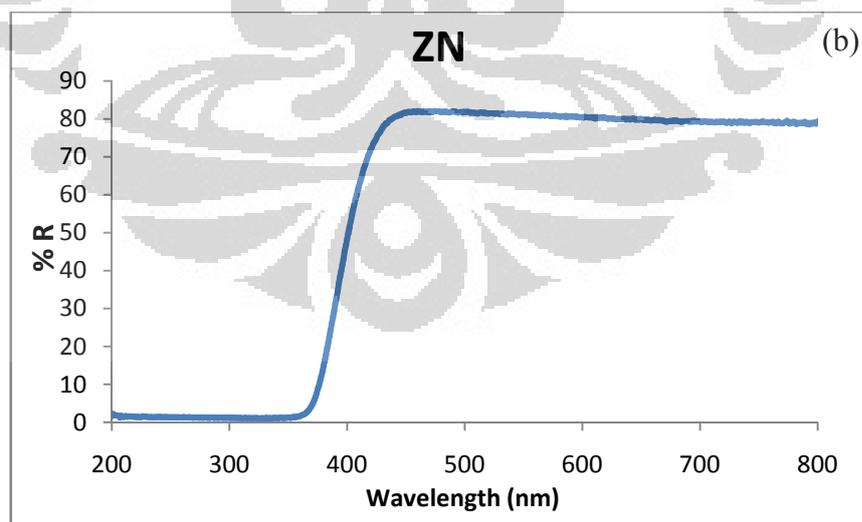
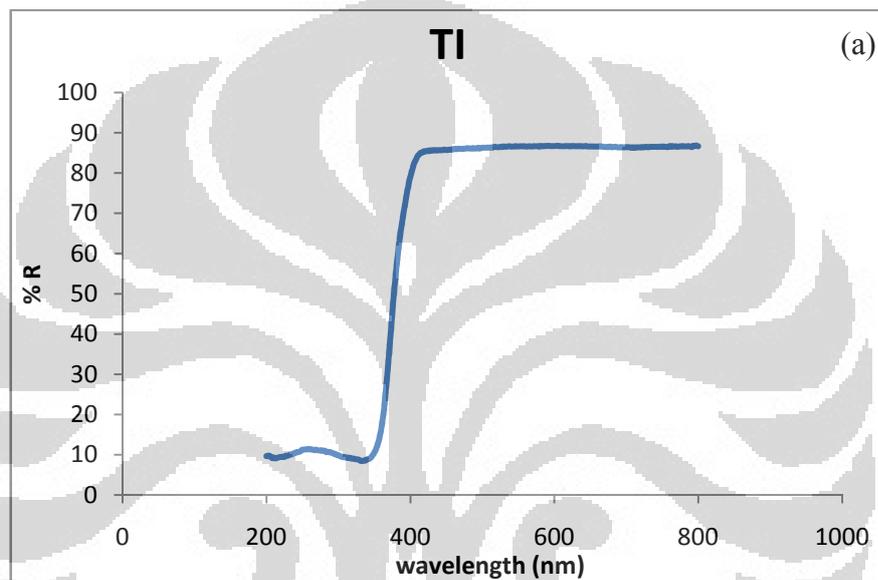
MZA 7 (% Element)

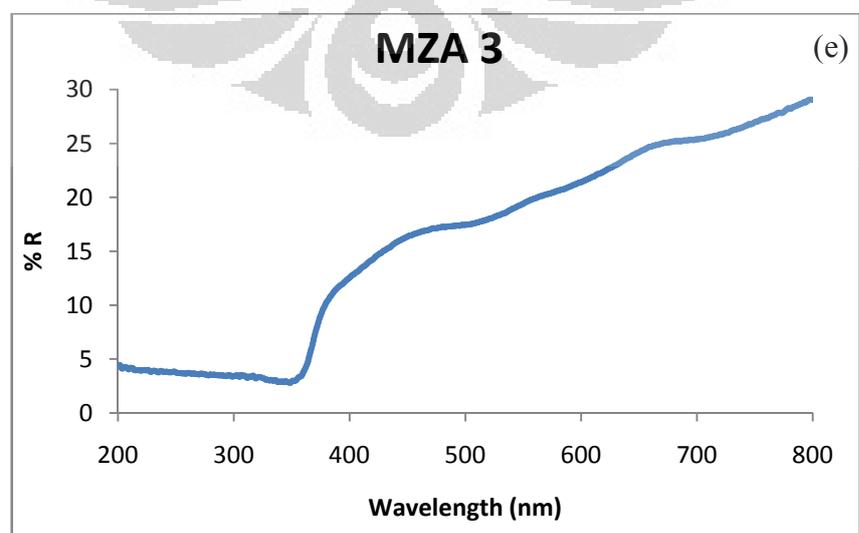
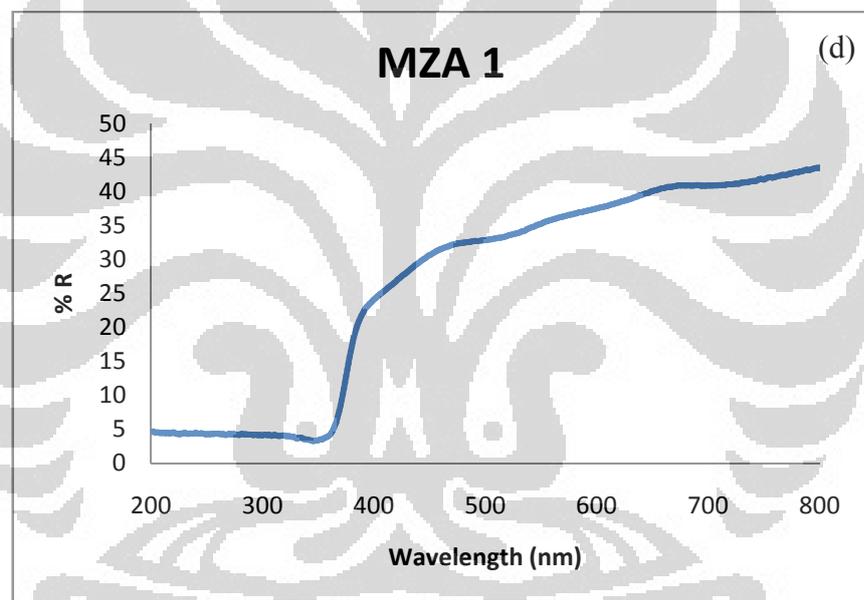
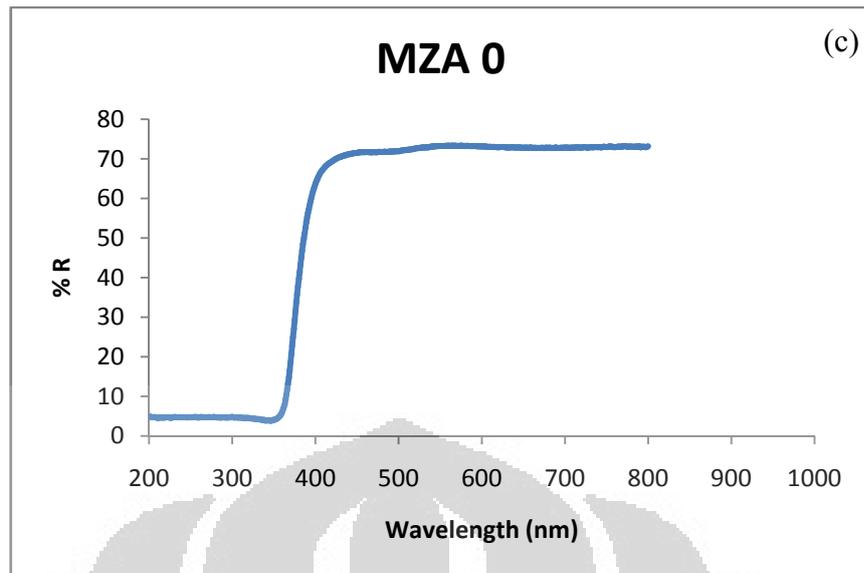
Unsur	Pengujian 1	Pengujian 2	Pengujian 3
O	32,00	29,90	31,50
Al	2,93	3,25	3,09
Si	6,56	6,61	6,37
Mn	1,91	3,73	3,14
Zn	56,24	56,09	55,63

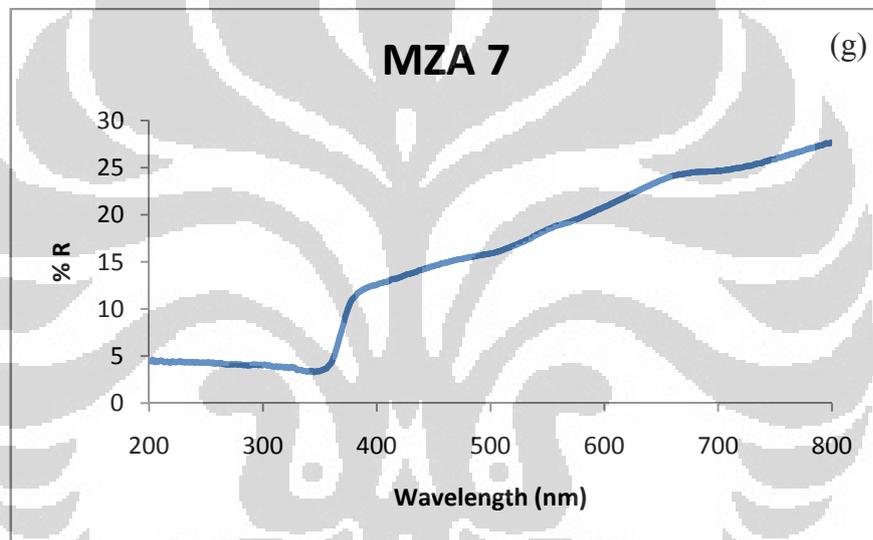
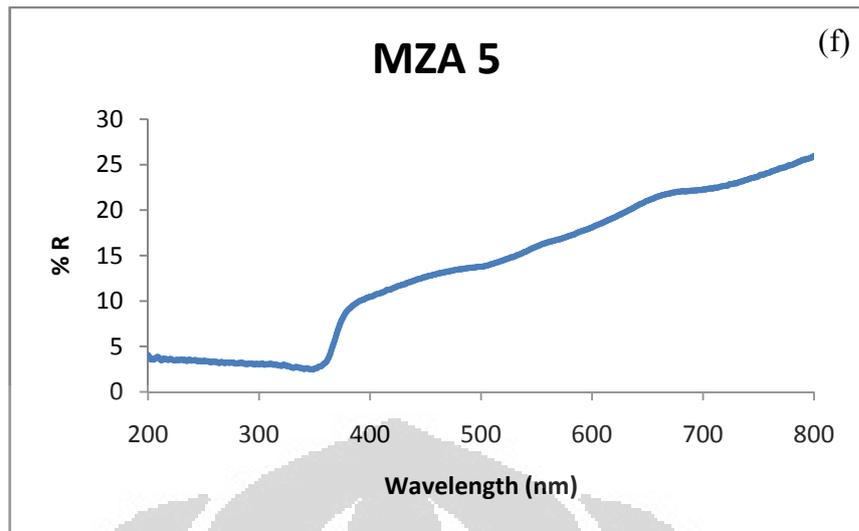
Lampiran 4

Hasil Pengujian UV-Vis

Berikut adalah grafik hasil pengujian UV-Vis untuk sampel zeolit alam, TI, ZN, MZA 0, MZA 1, MZA 3, MZA 5, dan MZA 7. Grafik tersebut menggambarkan hubungan reflaktansi terhadap panjang gelombang penyinaran, yaitu cahaya UV dan cahaya tampak (200 hingga 800 nm). Berikut adalah grafik-grafik tersebut.







Lampiran 5

Pengolahan Data Estimasi Nilai Energi Celah Pita Sampel

Estimasi tersebut dilakukan dengan menggunakan grafik hubungan nilai $(F_r)^2$ terhadap nilai $h\nu$. Nilai F_r tersebut didapatkan dengan mengolah data reflektansi sampel dengan menggunakan persamaan Kubelka-Munk, yaitu sebagai berikut.

$$(F_r)^2 = \left(\frac{1 - R}{2R}\right)^2$$

Dimana $(F_r)^2$ adalah hasil kalkulasi nilai reflektansi dengan menggunakan persamaan Kubelka-Munk; R adalah nilai reflektansi dari sampel. Hasil tersebut di-plot ke dalam grafik hubungan antara nilai $(F_r)^2$ terhadap nilai energi celah pita ($h\nu$). Nilai $h\nu$ tersebut didapatkan dengan mengolah data panjang gelombang (λ) menggunakan persamaan energi celah pita sebagai berikut.

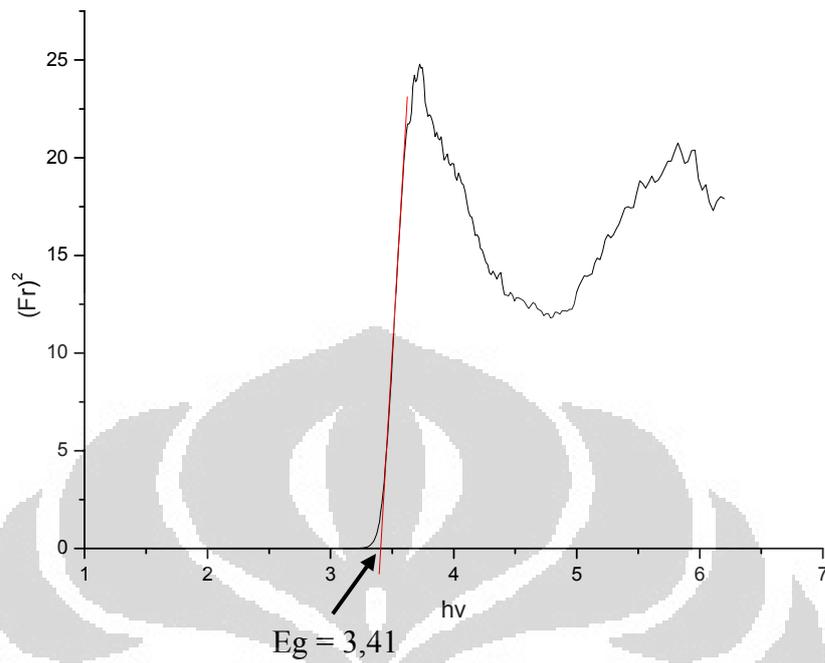
$$E_g = h \cdot \nu$$

$$\nu = \frac{c}{\lambda}$$

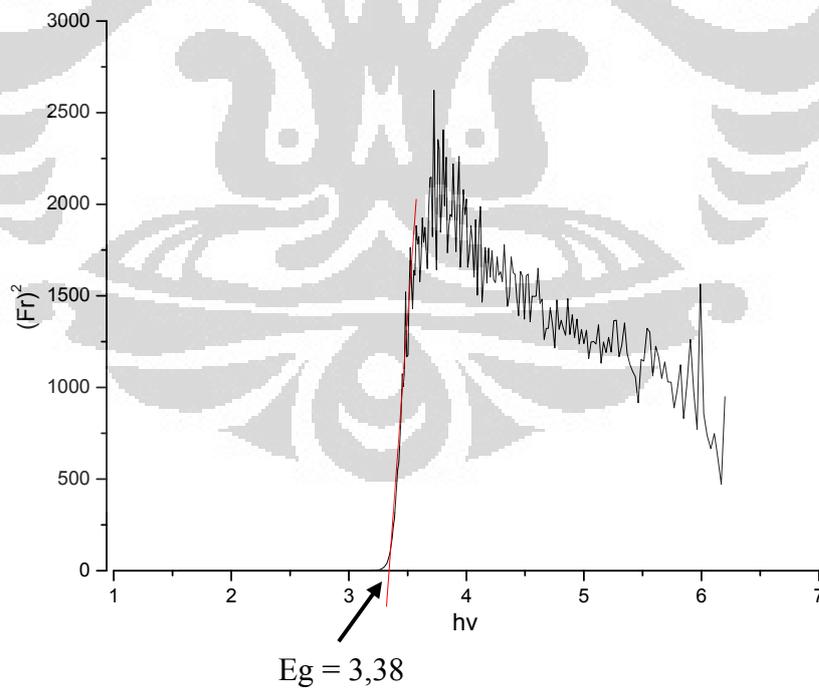
Dimana E_g adalah nilai energi celah pita; h adalah tetapan Plank ($6,6261 \times 10^{-34}$ Js); ν adalah frekuensi foton; c adalah kecepatan rambat cahaya di udara (3×10^8 m/s); dan λ adalah panjang gelombang (nm) penyinaran. Nilai energi celah pita sampel tersebut didapatkan dengan melakukan ekstrapolasi dari bagian grafik yang membentuk garis lurus menuju sumbu x ($y=0$). Titik perpotongan garis pada sumbu x tersebut adalah nilai estimasi energi celah pita dari sampel tersebut.

Berikut adalah grafik hasil pengolahan data reflektansi sampel dengan teknik Kubelka-Munk beserta estimasi nilai energi celah pita dari masing-masing sampel.

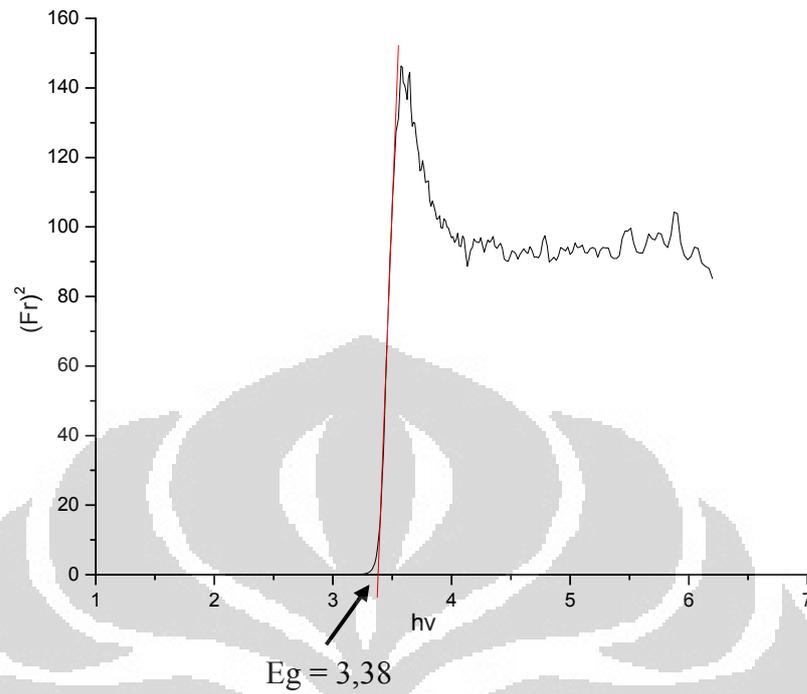
a. Sampel TI



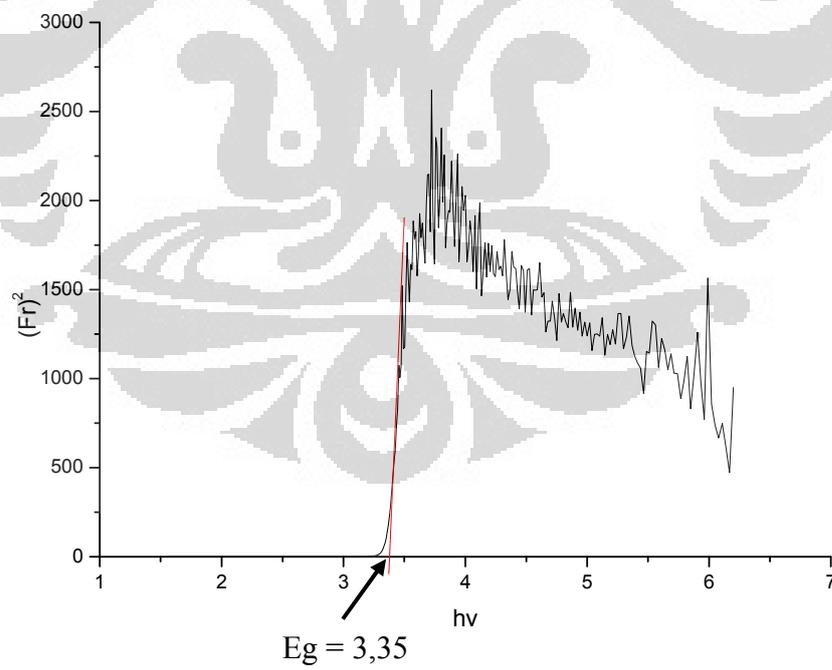
b. Sampel ZN



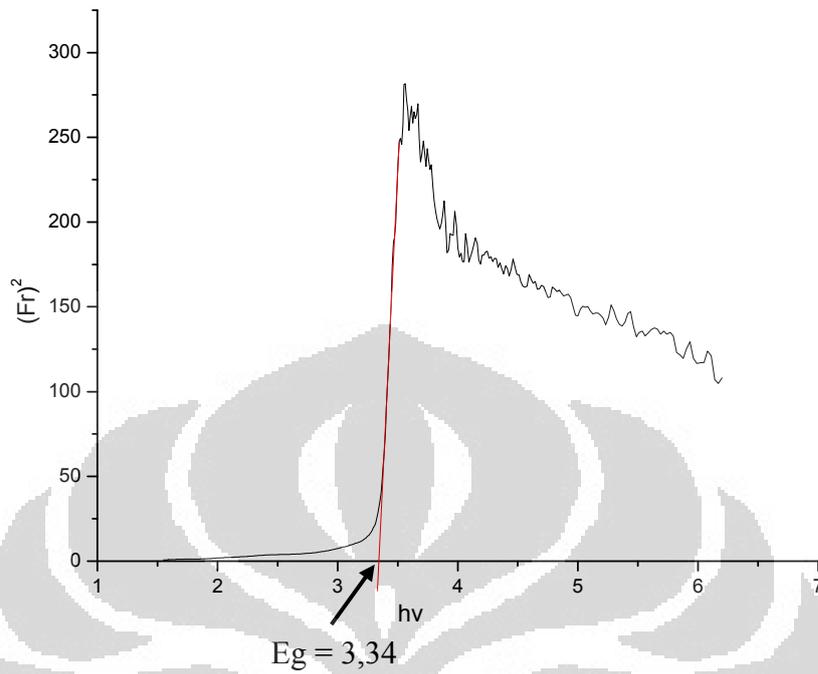
c. Sampel MZA 0



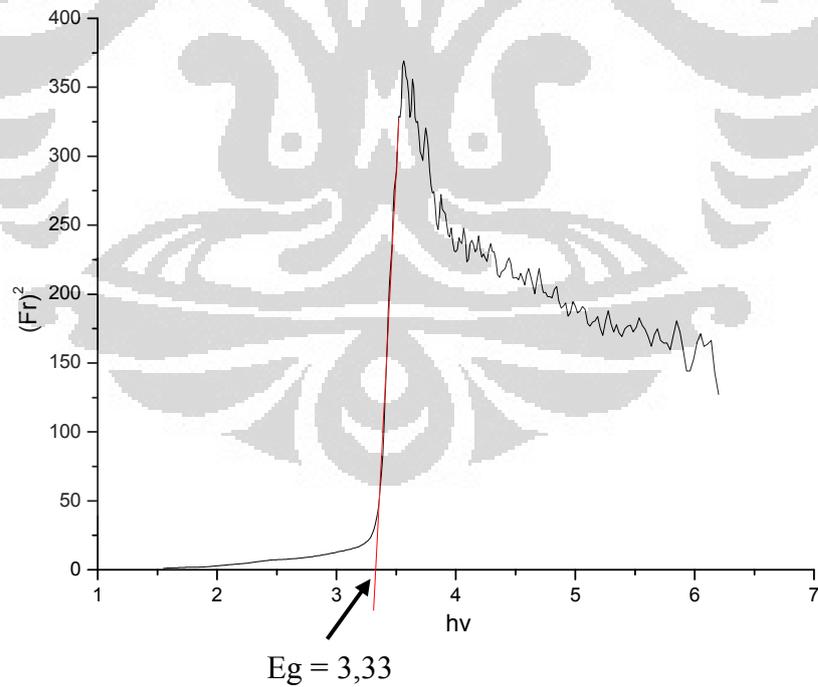
d. Sampel MZA 1



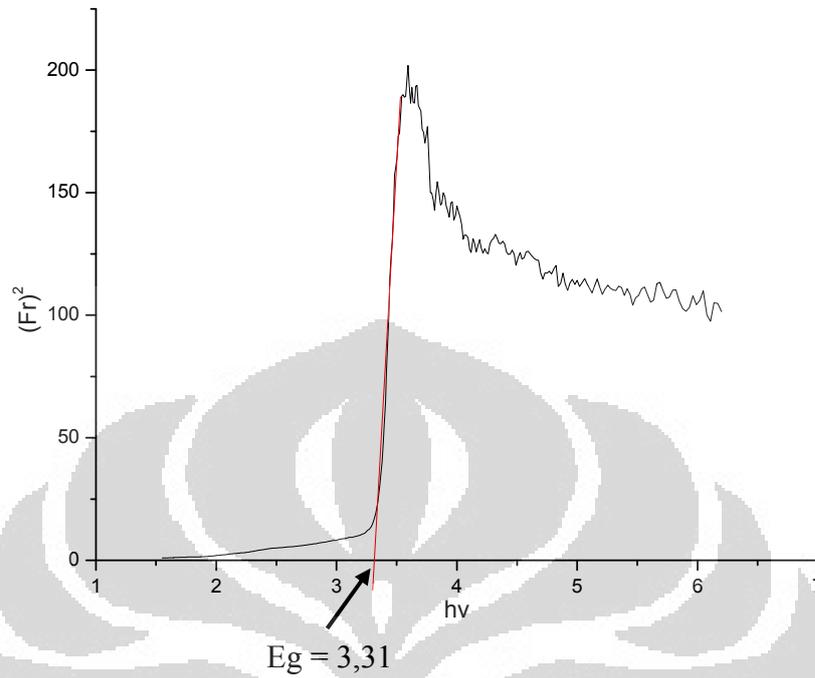
e. Sampel MZA 3



f. Sampel MZA 5



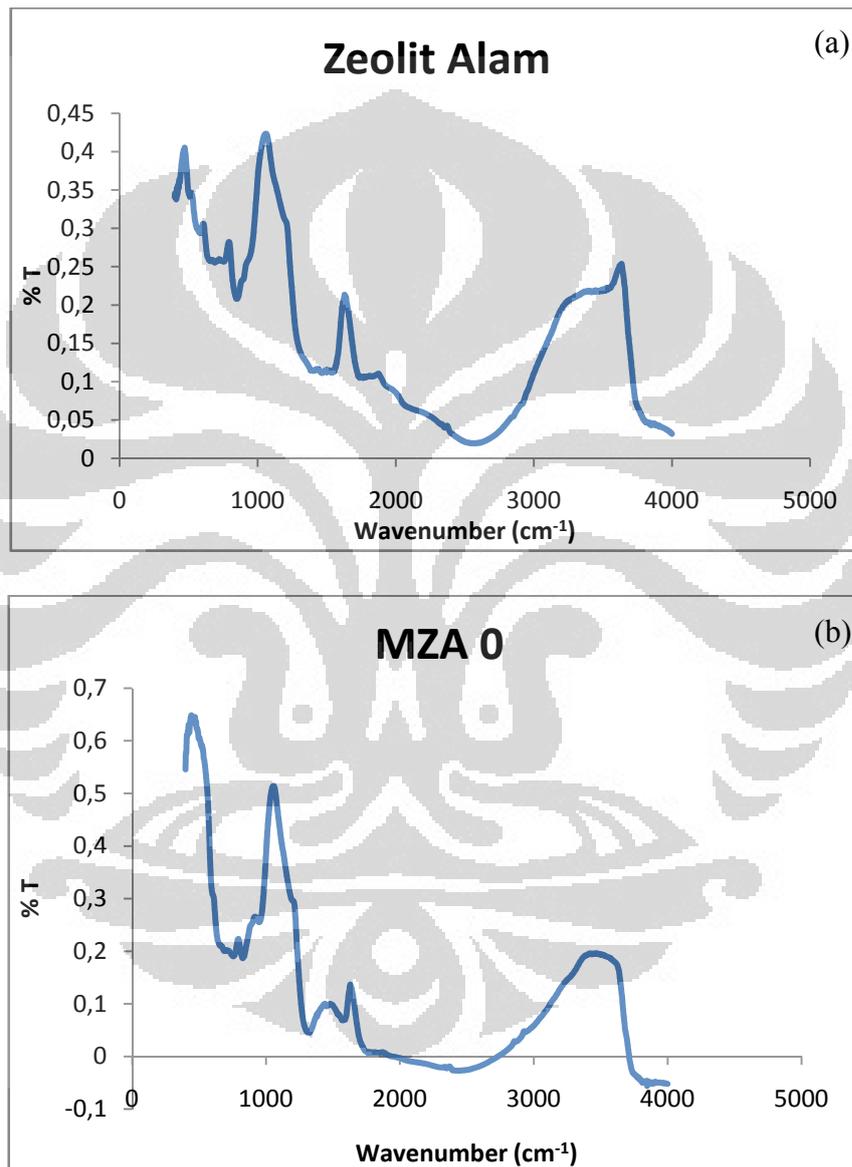
g. Sampel MZA 7

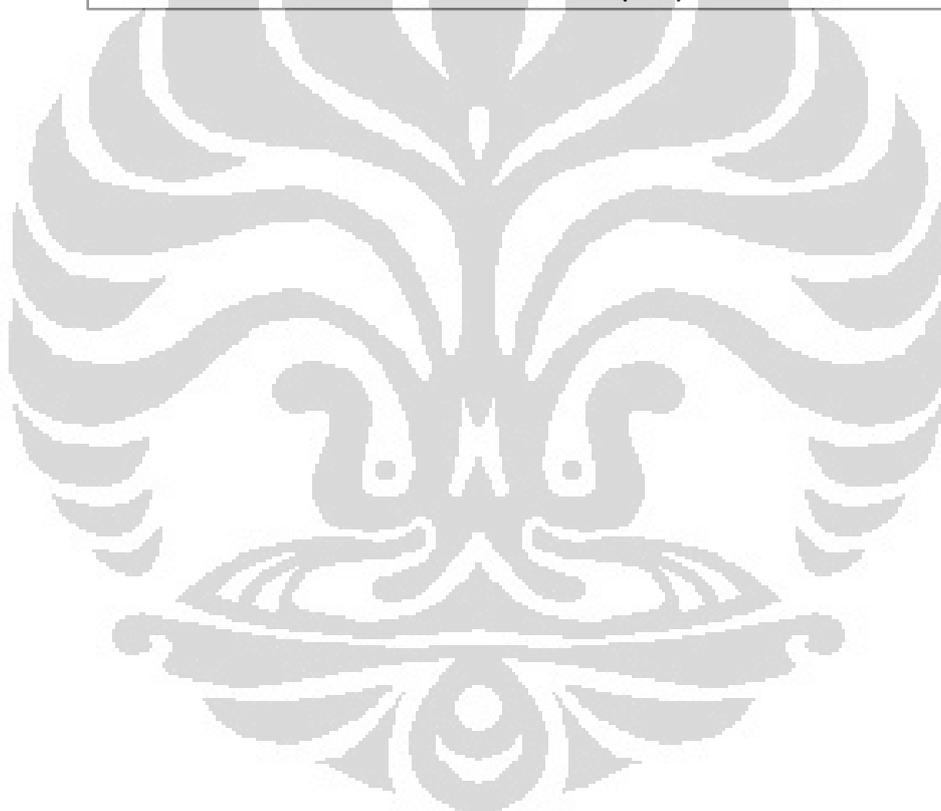
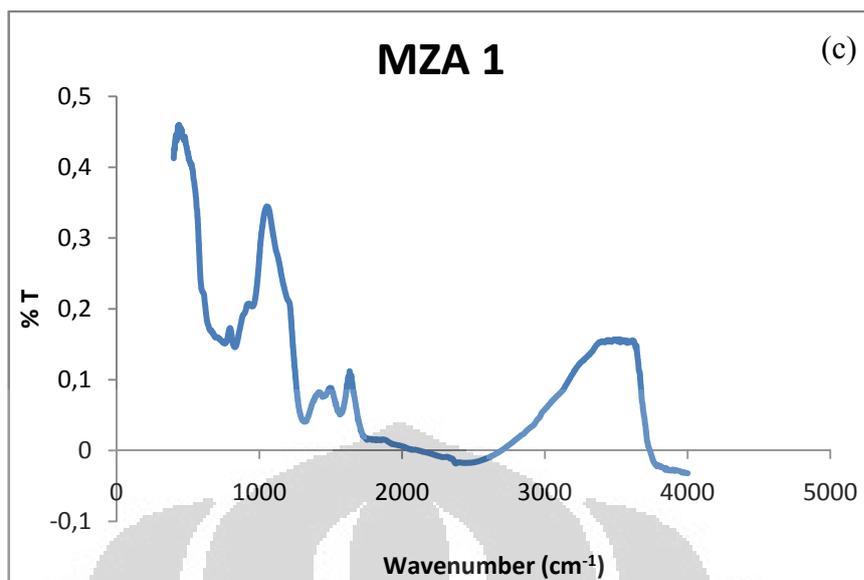


Lampiran 6

Hasil Pengujian FTIR

Berikut adalah grafik hasil pengujian FTIR untuk sampel zeolit alam, MZA 0, MZA 1.





Lampiran 7

Perhitungan Nilai Aktivitas Fotokatalisis Sampel terhadap Metil Jingga

Berikut adalah rumus perhitungan nilai persentase degradasi tiap sampel.

$$P = \frac{A_0 - A_t}{A_0} \times 100\%$$

Dimana P adalah persentase degradasi fotokatalisis larutan; A_0 adalah absorbansi dari suspensi sampel pada larutan MO sebelum disinari UV; A_t adalah absorbansi dari suspensi sampel pada larutan MO setelah t menit penyinaran UV.

a. Sampel TI

Lama penyinaran	A_t	A_0	%P
10	3,455	3,765	8,233732
20	3,4		9,694555
30	3,36		10,75697
40	3,344		11,18194

b. Sampel ZN

Lama penyinaran	A_t	A_0	%P
10	3,276	3,363	2,586976
20	3,16		6,036277
30	2,686		20,13084
40	2,466		26,67261
50	1,587		52,80999

c. Sampel MZA 0

Lama penyinaran	A_t	A_0	%P
10	3,417	4,832	29,28394
20	3,383		29,98758
30	3,383		29,98758
40	3,264		32,45033
50	2,524		47,7649

d. Sampel MZA 1

Lama penyinaran	A_t	A_0	%P
10	3,417	4,195	18,54589
20	3,417		18,54589
30	3,383		19,35638
40	3,302		21,28725
50	2,967		29,27294

e. Sampel MZA 3

Lama penyinaran	A_t	A_0	%P
10	3,485	4,368	20,2152
20	3,455		20,90201
30	3,417		21,77198
40	3,383		22,55037
50	3,289		24,70238

f. Sampel MZA 5

Lama penyinaran	A_t	A_0	%P
10	3,475	5,1625	32,68765
20	3,455		33,07506
30	3,36		34,91525
40	3,096		40,02906
50	2,194		57,50121

g. Sampel MZA 7

Lama penyinaran	A_t	A_0	%P
10	3,485	5,3725	35,13262
20	3,264		39,24616
30	2,42		54,95579
40	1,333		75,18846
50	1,206		77,55235